MAY 14 1925

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften

45. Band, 7. und 8. Heft

(Mit 45 Textfiguren)

(Ausgegeben am 25. März 1925)

Wien 1924

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

Seite

Kohn M. und **Weißberg M.**, Über *m*-Bromphenole. (VI. Mitteilung über Bromphenole) 295

Kremann R., Zechner K. und **Weber G.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLVI. Mitteilung. Die binären Systeme von Azobenzol mit Phenolen. (Mit 2 Textfiguren.) 305

Kremann R. und **Gruber-Rehenburg R.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. VI. Mitteilung. Versuche der Elektrolyse einiger Kupferlegierungen (Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ag, Cu-Al). (Mit 10 Textfiguren) 311

Moser L. und **Leßnig R.**, Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. V. Mitteilung. Die Trennung des Zirkons und des Hafniums vom Titan, Cer und Thorium 323

Kremann R. und **Benda O.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. VII. Mitteilung. Die Elektrolyse von Ag-Pb-Legierungen. (Mit 2 Textfiguren) 339

Kremann R. und **Dražil H.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLV. Mitteilung. Die binären Zustandsdiagramme von Benzhydrol mit Phenolen und Aminen. (Mit 4 Textfiguren) 345

Kremann R., Zechner E. und **Dražil H.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLVII. Mitteilung. Die binären Zustandsdiagramme von Säuren, beziehungsweise Estern und Phenolen. (Mit 7 Textfiguren) 355

Kremann R. und **Baukovac O.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. VIII. Mitteilung. Die Elektrolyse von Zinn-Zink-Legierungen. (Mit 9 Textfiguren) 379

Kremann R. und **Dellacher J.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. IX. Mitteilung. Die Elektrolyse von Zinn-Aluminium-Legierungen. (Mit 11 Textfiguren) 385

Weißenberger G. und **Waldmann H.**, Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien 393

Weißenberger G. und **Schuster F.**, Über die Molekülverbindungen der Phenole. III. Das Verhalten binärer Systeme mit hydrierten Phenolen 413

Weißenberger G., Schuster F. und **Schuler K.**, Über die Molekülverbindungen der Phenole. IV. Das Verhalten der binären Systeme mit Phenol und Phenoläthern 425

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Kohn M. und **Guttmann L. W.**, Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons. VI. Mitteilung. Über Bromphenole. (Mit 7 Textfiguren.)

Brukl A., Die Darstellung von Metalltelluriden aus Tellurwasserstoff und Metallsalzlösungen.

Kailan A. und **Raupenstrauch H.**, Über die Veresterung der Fettsäuren in Glyzerin.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über *m*-Bromphenole

VI. Mitteilung über Bromphenole [1]

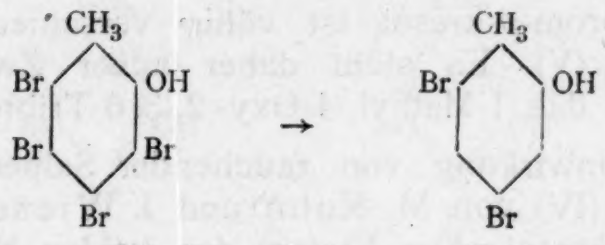
Von

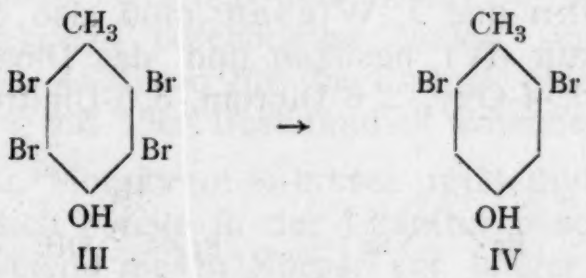
Moritz Kohn und Mathilde Weißberg

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Durch die Versuche von M. Kohn und M. Jawetz [2] ist festgestellt worden, daß aus dem Tetrabrom-*o*-kresol (I) bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Dibrom-*o*-kresol vom Siedepunkt 283 bis 287° und Schmelzpunkt 98 bis 101°, durch die Versuche von M. Kohn und J. Wiesen [3] ist festgestellt worden, daß aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (III) bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid ein Dibrom-*p*-kresol vom Siedepunkt 280 bis 286° und Schmelzpunkt 97° entsteht.





M. Kohn und M. Jawetz hatten ihr Dibrom-*o*-kresol als das 1-Methyl-2 Oxy-4. 6-Dibrombenzol (II), M. Kohn und J. Wiesen ihr Dibrom-*p*-kresol als das 1-Methyl-, 4-Oxy-2, 6-Dibrombenzol (IV) betrachtet; in beiden Fällen wurden also die Bromatome in *m*-Stellung zum Hydroxyl angenommen.

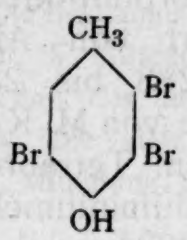
Wir sind jetzt in der Lage, weitere Argumente für die Richtigkeit dieser Auffassung beizubringen. Das Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen (IV) läßt sich ungemein leicht weiter bromieren.

---

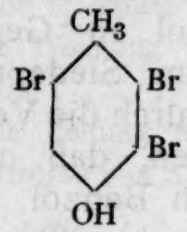
[1] M. Kohn und J. Wiesen, V. Mitteilung über Bromphenole.
[2] Monatshefte für Chemie, 1923, p. 199 u. f., 204 u. f.
[3] Monatshefte für Chemie, 1924 (im Druck befindlich).

Bei vorsichtiger Zugabe einer Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Brom in Eisessig zu dem in Eisessig gelösten Dibrom-*p*-kresol erhält man in sehr guter Ausbeute ein neues Tribrom-*p*-kresol vom Schmelzpunkt 84°, dessen Methyläther bei 115° schmilzt. Die Theorie läßt die Existenz der beiden isomeren Tribrom-*p*-kresole, des 1-Methyl-4-Oxy-2, 3, 5-Tribrombenzols (V) und des 1-Methyl-4-Oxy-2, 3, 6-Tribrombenzols (VI), voraussehen.

Das erstere (V) ist von Zincke[1] vor längerer Zeit entdeckt worden. Es bildet sich, wie Zincke angibt und im hiesigen Laboratorium vollauf bestätigt werden konnte, in sehr befriedigender Ausbeute bei der direkten Bromierung des *p*-Kresols in Chloroformlösung in Gegenwart von Eisen.



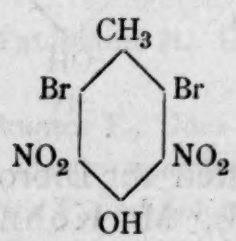
V



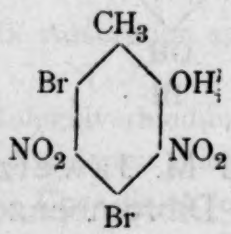
VI

Unser Tribrom-*p*-kresol ist völlig verschieden von Zinckes Tribrom-*p*-kresol (V). Es steht daher außer Zweifel, daß unser Tribrom-*p*-kresol das 1-Methyl,-4-Oxy- 2,-3, 6-Tribrombenzol (VI) ist.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dibrom-*p*-kresol (IV) von M. Kohn und J. Wiesen bildet sich ein Dibromdinitro-*p*-kresol. Der Eintritt der beiden Nitrogruppen kann hier nur in zwei *o*-Stellen zum Hydroxyl erfolgen. Das Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen muß also die von ihnen angenommene Struktur (IV) besitzen und das Dibromdinitro-*p*-kresol daher das 1-Methyl, -4-Oxy, -2, 6-Dibrom,-3, 5-Dinitrobenzol (VII) sein.



VII



VIII

Ebenso läßt sich das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz (II) leicht nitrieren, wobei ein Dibromdinitro-*o*-kresol entsteht. Hier kann der Eintritt der beiden Nitrogruppen nur in eine ortho- und eine para-Stellung zum Hydroxyl erfolgen. Es muß daher in diesem Dibromdinitro-*o*-kresol das 1-Methyl,-2-Oxy,-4-,

[1] Annalen, *320*, 206 (1902).

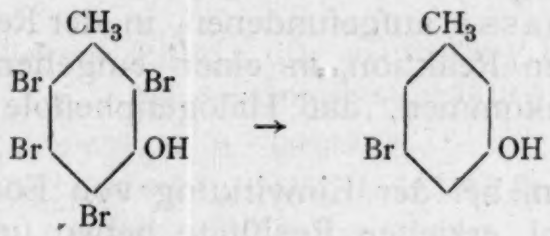
6 Dibrom,-3, 5-Dinitrobenzol (VIII) vorliegen und das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz kann daher seine beiden Bromatome nur in den meta-Stellungen zum Hydroxyl (II) enthalten.

Wir haben weiter die Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Tetrabrom-*m*-kresol (IX) untersucht. Es war auf Grund der früheren Erfahrungen auf diesem Gebiete vorauszusehen, daß die beiden zum Hydroxyl ortho-ständigen Bromatome sowie das para-ständige einen Austausch gegen Wasserstoff erfahren werden, wobei sich das 1-Methyl-3-Oxy-5-Brombenzol (X) (*m*-Brom-*m*-Kresol) neben Brombenzol bilden sollte.

Unsere Versuche haben nun gelehrt, daß ein gegen 255° unzersetzt siedender und sofort krystallinisch erstarrender Körper vom Schmelzpunkt 54° entsteht.

Schon aus diesem Siedepunkte läßt sich schließen, daß hier jedenfalls kein Dibromkresol, sondern tatsächlich nur ein Monobromkresol vorliegen kann.

Die vollständigen Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung haben jedoch fast stets ein geringes Plus im Bromgehalt und ein Minus im Kohlenstoffgehalt ergeben.



IX X

Die Unterschiede zwischen den für ein Dibromkresol und den für ein Monobromkresol berechneten Zahlen sind indes so beträchtliche, daß die Analysen für die Formel eines Monobrom-*m*-kresols noch immer mit aller Bestimmtheit entscheiden.

Das erwartete Monobrom-*m*-kresol (1-Methyl,-3 Oxy,-5-Brombenzol (X) findet sich bereits in der Literatur beschrieben. Nevile und Winther[1], welche diesen Körper vor langer Zeit durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Brom-3-Toluidin dargestellt und erwiesen haben, daß er beim Erhitzen mit Kali auf 280 bis 300° Orcin liefert, geben den Schmelzpunkt 57° an; eine Siedepunktsbestimmung haben die genannten Autoren nicht vorgenommen. Bei unseren Präparaten, welche wir bei verschiedenen Versuchen erhalten und durch öfteres Umkrystallisieren sorgfältigst gereinigt hatten, wurde stets bei den reinsten Proben der Schmelzpunkt 54° beobachtet. Es zeigt sich also noch immerhin eine Differenz von drei Graden gegen den von Nevile und Winther angegebenen Schmelzpunkt.

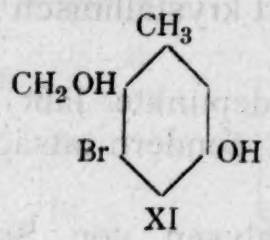
---

[1] Berliner Berichte, *15*; 2991, ferner Berl. Ber. *54*, 1313 (1921).

Es ist aber überdies auch durch die Darstellung und Analyse von Derivaten einwandfrei erwiesen worden, daß unsere Verbindung ein Monobrom-*m*-kresol ist. Die Substanz liefert ein wohl krystallisiertes Pikrylderivat.

Mit Formaldehyd in Gegenwart von wässerigem Kali entsteht der Körper $C_8H_9O_2Br$, den wir als den gebromten Oxybenzylalkohol (XI) (*o*-Brom-*o*-Methyl-*p*-Oxybenzylalkohol) ansehen müssen.

Die Annahme, daß der Methylolrest hier in para-Stellung zum Hydroxyl getreten ist, erscheint geboten, da Auwers[1], der das meta-Bromphenol der gleichen Reaktion unterworfen hat, nachgewiesen hat, daß in diesem Falle der *o*-Brom-*p*-Oxybenzylalkohol



XI

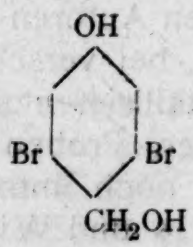
entsteht.

Übrigens ist Auwers[2] beim Studium der Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart von Alkalien auf Phenole, einer von Lederer und Manasse aufgefundenen, in der Regel zu Oxybenzylalkoholen führenden Reaktion, in einer eingehenden Untersuchung zu dem Schluß gekommen, daß Halogenphenole dabei häufig unverändert bleiben.

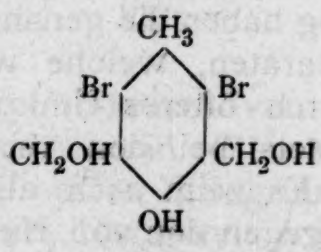
Die günstigen, bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Monobrom-*m*-kresol erzielten Resultate haben uns veranlaßt, diese Reaktion auch beim *m-m*-Dibromphenol und beim Dibrom-*p*-kresol (IV) (1-Methyl-4 Oxy-, 2, 6-Dibrombenzol) auszuführen.

Aus dem *m-m*-Dibromphenol entsteht so *o-o*-Dibrom-*p*-Oxybenzylalkohol (XII).

Aus dem Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen (IV) entsteht bei der gleichen Reaktion eine Verbindung, deren Analyse auf die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2O_3$ deutet. Die Substanz hätte sich also unter Aufnahme zweier Moleküle Formaldehyd gebildet und würde daher der zweiwertige Alkohol, die Dimethylolverbindung, (XIII) sein. Zur endgültigen Entscheidung erscheint allerdings eine weitere Untersuchung erforderlich.



XII



XIII

[1] Annalen, *334*; 330.

[2] Berl. Ber., *40*; 2532 (1907).

Darstellung des neuen Tribrom-*p*-kresols (VI). (1-Methyl-4 Oxy-2, 3, 6-Tribrombenzols.)

Als Ausgangsmaterial diente das Dibrom-*p*-kresol (IV) (1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrombenzol) von M. Kohn und J. Wiesen[1]. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabrom-*p*-kresol in der bereits beschriebenen Weise[2] gewonnen. Die Substanz siedet in voller Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und J. Wiesen bei 280 bis 286° und schmilzt bei 97°.

Eine Lösung von 2 cm^3 Brom in 2 cm^3 Eisessig wird zu 10 *g* Dibrom-*p*-kresol, welches in 50 cm^3 Eisessig gelöst ist, tropfenweise unter Kühlung zugesetzt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, aus dem sich die Substanz krystallinisch ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Die Substanz wird in Vakuum getrocknet, zuerst aus verdünntem Eisessig und dann aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Es scheiden sich weiße, nadelige Kryställchen, die bei 84° schmelzen, aus.

Die Analysen der bei 40° in Vakuum getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·1545 *g* Substanz lieferten 0·1362 *g* CO_2 und 0·0230 *g* H_2O.
II. 0·2023 *g* » » bei der Cariusbest. 0·3313 *g* AgBr.;

Gef. I.: 24·05% C, 1·66% H; II.: 69·69% Br.
Ber. für $C_7H_5OBr_3$: 24·34% C, 1·45% H, 69·56% Br.

Methyläther des neuen Tribrom-*p*-kresols.

Tribrom-*p*-kresol wird in Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche kräftig geschüttelt. Der Inhalt der Flasche wird in einen Kolben entleert und auf dem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde lang erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen, worauf die Substanz beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird im Vakuum getrocknet und destilliert. Unter einem Druck von 756 *mm* geht alles bei ungefähr 320° (unkorr.) über.

Das Destillat erstarrt sofort zu einem kompakten weißen Krystallkuchen. Die Substanz wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist 115°.

0·2023 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbest. 0·3169 *g* AgBr.

Gef.: 66·65% Br.
Ber. für $C_8H_7Br_3O$: 66·85% Br.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1924 (im Druck befindlich).
[2] M. Kohn u. J. Wiesen, a. a. O.

Dibromdinitro-*p*-kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrobenzol) (VII).

Zu 45 cm^3 rauchender Salpetersäure werden in kleinen Anteilen unter starker Kühlung 3 *g* Dibrom-*p*-kresol zugegeben. Nach einiger Zeit wird dieses Reaktionsgemisch auf Eisstücke gegossen. Der Nitrokörper scheidet sich sofort in fester Form aus. Die Substanz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt lichtgelbe Kristalle, die bei 152° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1981 *g* Substanz lieferten bei 20° C und 760 *mm* 13·9 cm^3 N über[1] 33% KOH.
II. 5·976 *mg* » » » 21° C und 730 *mm* 0·442 cm^3 N über 50% KOH.
III. 0·1914 *g* » » » der Cariusbest. 0·2015 *g* AgBr.

Gef. I.: 7·56% N; II.: 7·88% N; III.: 44·8% Br.
Ber. für $C_7H_4Br_2N_2O_5$: 7·86% N, 44·94% Br.

Dibromdinitro-*o*-kresol (1-Methyl-2-Oxy-4, 5-Dibrom-3, 6-Dinitrobenzol) (VIII).

Die Darstellung wird in völlig analoger Weise vorgenommen wie die des eben beschriebenen Dibromdinitro-*p*-kresols. Die Gewichtsmengen sind jedoch verschieden, nämlich auf 3 *g* Dibrom-*o*-kresol 20 cm^3 rauchender Salpetersäure. Die Substanz ist in verdünntem, siedendem Alkohol gut löslich und scheidet sich beim Erkalten der heißen, alkoholischen Lösung in gelben Kryställchen aus, die vakuumtrocken bei 135° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 6·84 *mg* Substanz lieferten bei 22° C und 732 *mm* 0·461 cm^3 N über 50% Lauge.
II. 6·915 *mg* » » » 23° C und 732 *mm* 0·459 cm^3 N über 50% Lauge.

Gef. I.: 7·51% N, II.: 7·37% N.
Ber. für $C_7H_4O_5N_2Br_2$: 7·86% N.

Darstellung des Tetrabrom-*m*-kresols (IX) aus *m*-Kresol.

Die Darstellung des Tetrabrom-*m*-kresols aus *m*-Kresol wird in der gleichen Weise wie die Darstellung des Pentabromphenols[2] aus Phenol vorgenommen.

Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und im Xylolbad getrocknet. Schmelzpunkt 196°[3]. Ausbeute 50 *g* reiner, bereits umkrystallisierter Substanz aus 20 *g* *m*-Kresol.

---

[1] Die Mikro N-Bestimmungen danken wir Herrn F. Vieböck.
[2] M. Kohn und A. Fink, Monatshefte für Chemie, 1923, p. 187 u. f.
[3] In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Tetrabrom-*m*-kresol.

40 *g* Tetrabrom-*m*-kresol werden mit 100 *g* Benzol und 40 *g* Aluminiumchlorid in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf einem lebhaft siedenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln des Gemisches 3 Stunden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in der gleichen Weise, wie es in der Arbeit von M. Kohn und A. Fink[1] beschrieben ist.

Unter einem Druck von 749 *mm* geht die Hauptmenge des phenolischen Anteils nach einem geringen Vorlauf gegen 255° über; das Destillat erstarrt sofort zu einem kompakten Kuchen, der aus Krystalldrüsen radial angeordneter Nadeln besteht.

Die Ausbeute beträgt 14 *g* aus 40 *g* Tetrabrom-*m*-kresol. Die Substanz wird für die Analyse durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt 54°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1648 *g* Substanz lieferten 0·2559 *g* CO_2 und 0·0537 *g* H_2O.
II. 0·1914 *g* » » bei der Cariusbest. 0·2114 *g* AgBr.

Die Analysen einer Substanz von einer anderen Bereitung führten zu den folgenden Zahlen:

III. 0·1200 *g* Substanz lieferten 0·1908 *g* CO_2 und 0·0364 *g* H_2O.
IV. 0·1515 *g* » » 0·2415 *g* CO_2 und 0·0490 *g* H_2O.
V. 0·1850 *g* » » bei der Cariusbest. 0·1951 *g* AgBr.

Gef. I.: 42·35% C, 3·73% H; II.: 47% Br.; III.: 43·36% C, 3·39% H; IV.: 43·47% C, 3·61% H, 44·86% Br.

Ber. für C_7H_7OBr: 44·91% C, 3·74% H, 42·78% Br.
» » $C_7H_6OBr_2$: 31·57% C, 2·25% H, 60·15% Br.

Nevile und Winther a. a. O. geben den Schmelzpunkt 56 bis 57° an.

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über die Krystallform mit:

Sowohl das mir übergebene Produkt, als auch das aus Petroläther umkrystallisierte zeigten zweierlei Formen. Die eine bestand aus sehr dünnen, oft gebogenen Haaren, welche γ in der Längsrichtung zeigten. Wo eine Untersuchung im konvergenten Lichte möglich war, ließ sich ein an eine stumpfe Bissectrix erinnerndes Bild erkennen. Die zweite Form bestand aus abgeplatteten Nadeln mit anscheinend gerader Auslöschung und niederer Interferenzfarben, γ^1 in der Längsrichtung. Im konvergenten Lichte zeigte es bei Dunkelstellung einen in der Längsrichtung verlaufenden Balken, der bei einer geringen Drehung vollkommen verschwand. Es dürften

---

[1] Monatshefte für Chemie 1923, 185 u. f., 188.

also Zwillinge nach der breiten Fläche der Nadeln vorliegen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildeten sich zunächst nur die dünnen Haare, nach tagelangem Stehen im kalten Zimmer (Temperatur etwa 4° C.) schieden sich auf Kosten der ersteren die breiten, verzwillingten Leisten aus, ohne daß die dünnen Haare ganz verschwanden, sie setzten sich nur zu einer Art Filz zusammen, welcher nach Eintritt der wärmeren Jahreszeit blieb, während die breiten Leisten wieder vergangen waren. Aus dem Schmelzfluß erhält man Nadeln mit sehr hoher Doppelbrechung und einer Auslöschungsschiefe von $\gamma^{\cdot}$ gegen die Längsrichtung von zirka 32°. α scheint spitze Bissectrix zu sein, die Axenebene liegt außerhalb des Gesichtsfeldes. Solange die Krystalle im Wachstum sind, zeigen sie schiefe Endung.

Von den breiteren Leisten, die aus Wasser auskrystallisiert worden waren, zeigte eines keine Zwillingsbildung, die spitze Bissectrix lag außerhalb des Gesichtsfeldes, die Flächennormale liegt zwischen der spitzen Bissectrix und der Axenebene. Die Enden zeigen eine auf die Längszone ungefähr senkrecht stehende Kante, Flächen konnten wegen der großen Dünne der Krystallenden nicht beobachtet werden. In der Längszone liegt noch ein Flächenpaar, welches mit der breiten Fläche im Mittel aus 18 Beobachtungen 43° 37' bildet und die Zwillingsbildung nach der letzteren bestätigten. Die Krystalle scheinen mithin dem triklinen System anzugehören.

Pikrylderivat des *m*-Brom-*m*-kresols.

Man löst 2 *g* *m*-Brom-*m*-kresol, 2·5 *g* Pikrylchlorid, 1 *g* Pyridin[1] in 10 cm^3 Alkohol auf und erwärmt das Gemisch. Das nach einiger Zeit erstarrte Pikrylderivat wird abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die vakuumtrockene Substanz bildet gelbe blättrige und tafelige Krystalle. Sie schmilzt bei 130°.

Die Analysen ergaben:

I. 9·26 *mg* Substanz lieferten bei 22° C und 725 *mm* 0·873 cm^3 N (50% KOH).
II. 5·900 *mg* » » » 24° C und 727 *mm* 0·557 cm^3 N (50% KOH).

Gef. I.: 10·38% N, II.: 10·37% N.
Ber. für $C_{13}H_8O_7N_3Br$: 10·54% N.

Einwirkung von Formaldehyd und Natron auf das *m*-Brom-*m*-kresol (1-Methyl-3-Oxy-5-Brombenzol).

Zu 5 *g* Monobrom-*m*-kresol, gelöst in 9 *g* 10prozentiger Natronlauge, gibt man 3 *g* 40prozentige Formaldehydlösung und läßt das Gemisch zehn Tage bei Zimmertemperatur in einer Stöpselflasche stehen. Beim Einleiten von Kohlensäure fällt der Alkohol in fester

[1] An Stelle des Pyridins kann auch alkoholische Natronlauge genommen werden.

Form aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Die Substanz wird aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist 154°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1716 *g* Substanz lieferten 0·2775 *g* CO_2 und 0·0661 *g* H_2O.
II. 0·1931 *g* » » bei der Carisbest. 0·1694 AgBr.

Gef. I: 44·10% C, 4·3% H; II.: 37·33% AgBr.
Ber. für $C_8H_9BrO_2$: 44·24% C, 4·1% H, 36·86% Br.

Einwirkung von Formaldehyd und Natron auf das Dibrom-*p*-kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 6-Dibrombenzol.)

Die Darstellung wird in völlig analoger Weise vorgenommen wie die der eben beschriebenen Verbindung. Der feste Alkohol wird ebenfalls aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 235°. Unter dem Mikroskop sieht man spießige Krystalle.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1549 *g* Substanz lieferten 0·0476 *g* H_2O und 0·1916 *g* CO_2.
II. 0·1911 *g* » » bei der Cariusbest. 0·2185 *g* AgBr.

Gef. I.: 3·44% H, 33·82% C; II.: 48·65% Br.
Ber. für $C_9H_{10}O_3Br_2$: 3·06% H, 33·11% C, 49·07% Br.

Einwirkung von Formaldehyd und Natron auf das *m*-*m*-Dibromphenol.

Die Darstellung ist analog der der eben beschriebenen Verbindung. Die Substanz wurde aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert. Körnige Kryställchen vom Schmelzpunkt 180°.

Die Analyse ergab:

0·1932 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbest. 0·2576 *g* AgBr.

Gef. 56·74% Br.
Ber. für $C_7H_6O_2Br_2$: 56·73 Br.

Gedruc

in de

D

Azob
mit N
Eutek

und z
tinuie
Neigu
bindu

fähigk
unter

weil
und
und
dürfte

Azob
Dimi
und
gabe
Wied
ledigl
fache

phys.
und 8

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Margaret und Jerome Stonborough-Fonds

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLVI. Mitteilung

Die binären Systeme von Azobenzol mit Phenolen

Von

Robert Kremann, Karl Zechner und Gustav Weber

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

Während, wie auf präparativem Wege festgestellt wurde Azobenzol mit Benzol eine äquimolare Verbindung gibt,[1] gibt es mit Naphthalin auf Grund des Zustandsdiagrammes ein einfaches Eutektikum.[2]

Da außerdem Azobenzol mit anderen Kohlenwasserstoffen, und zwar solchen mit einem dem Azobenzol konformen Bau, kontinuierliche Mischkrystallreihen liefert,[3] kann von einer allgemeinen Neigung der Kohlenwasserstoffe mit Azobenzol zu singulären Verbindungen zusammenzutreten, keine Rede sein.

Es schien nun von allgemeinem Interesse, die Verbindungsfähigkeit von Azobenzol mit Stoffen anderer Körperklassen zu untersuchen.

Hier schienen uns die Phenole deshalb besonders geeignet, weil diese besonders intensive Restfelder an den OH-Gruppen tragen und zu erwarten war, daß der Polaritätsunterschied zwischen diesen und dem sicher elektropositiveren Azobenzol ein erheblicher sein dürfte.

Es wurden die Zustandsdiagramme der Systeme von Azobenzol mit α- und β-Naphthol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dimitrophenol, Pikrinsäure, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon und Pyrogallol aufgenommen. Wie aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuche in den Tabellen I bis XI und ihrer graphischen Wiedergabe in den Fig. 1 und 2 hervorgeht, bestehen dieselben lediglich aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in einfache Eutektika schneiden.

---

[1] Schmidt, Ber. *5*, 1106, 1872.

[2] Levi, daselbst, *19*, 1625, 1886.

[3] Garelli und Calzolari, Gaz. chim. stat., *29* II, 263, 1899; Beck, Zeitschr. phys. Ch. *48*, 652, 1904; Pascal und Normand, Bull. Soc. chim. (4), *53*, 137 und 878, 1913; Buquet Cr., *149*, 857, 1909.

Ihre Lage ist die folgende im System:

Azobenzol-*p*-Nitrophenol	bei	49°	und	90%	Azobenzol
» β-Naphthol	»	51	»	82	»
» Hydrochinon	»	55	»	1	»
» Resorzin	»	57·2	»	80	»
» *o*-Nitrophenol	»	29	»	40	»
» *m*-Nitrophenol	»	58	»	76	»
» α-Naphthol	»	48	»	66·5	»
» Brenzkatechin	»	60	»	87·5	»
» Pyrogallol	»	65	»	∼100	»
» 1, 2, 4-Dinitrophenol	»	54	»	72	»
» Pikrinsäure	»	56	»	67·5	»

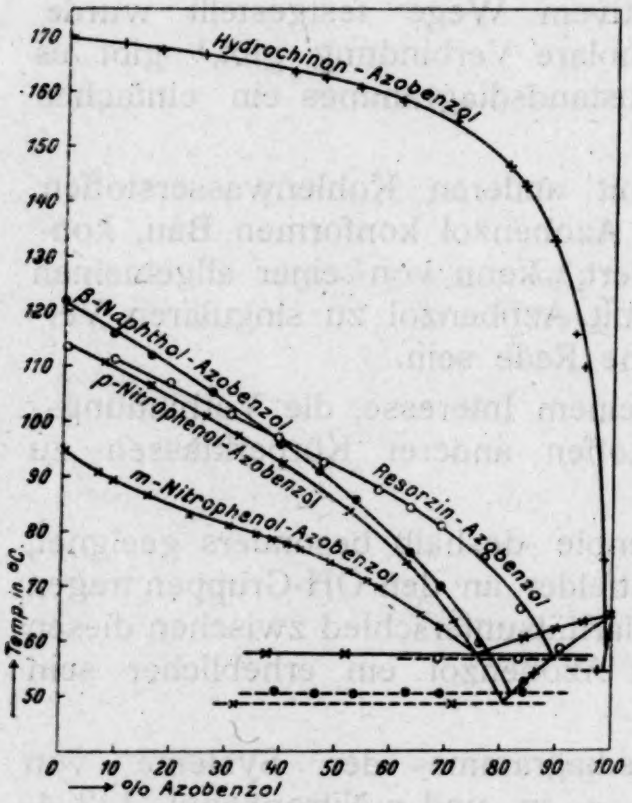


Fig. 1.

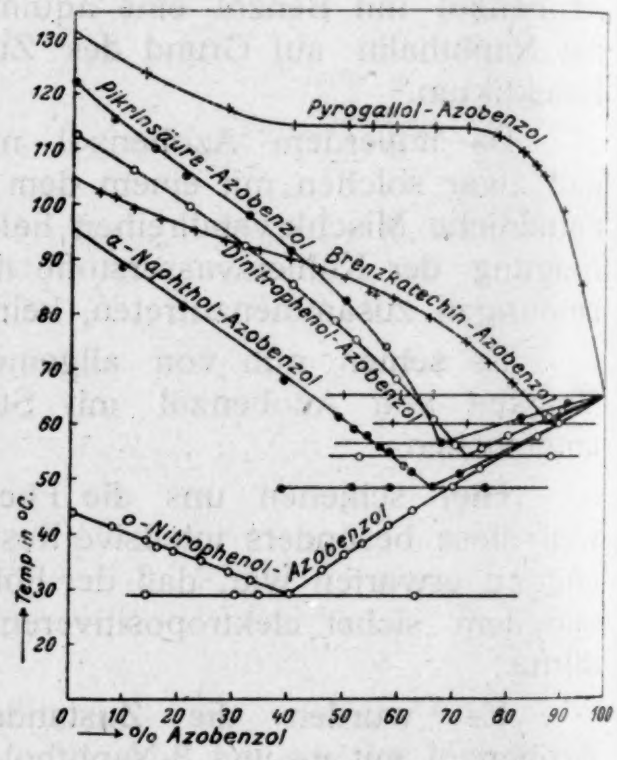


Fig. 2.

Man darf aus diesen Ergebnissen demnach den Schluß ziehen, daß Azobenzol auch gegenüber Phenolen inert ist, d. h. keine Neigung zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande zeigt.

Tabelle I.

System Azobenzol-α-Naphthol.

a) Menge: α-Naphthol 4·06 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	9·1	20·5	29·8	38·9
Temperatur der primären Krystallisation	95·5	88·5	81	75	68[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48°.

b) Menge: Azobenzol 4·48 *g*. Zusatz von α-Naphtol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	89·6	83·0	76·6	70·9
Temperatur der primären Krystallisation...	65	60	57	53	50·5[1]
Gewichtsprozent Azobenzol	66·0	61·3	56·5	51·5	
Temperatur der primären Krystallisation...	48·5[1]	52	56	59[1]	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·5°.

c) Menge: Azobenzol 3·10 *g*. Zusatz von α-Naphlol.

Gewichtsprozent Azobenzol	81·6	75·7	62·1	58·4	54·3	49·2
Temperatur der primären Krystallisation.	56	52[1]	51·0	55[1]	58	61

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48°.

Tabelle II.

Azobenzol-β-Naphthol.

(Mitbearbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 2·11 *g*. Zusatz von β-Naphthol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	89·8	83·8	76·1	69·0	63·6
Temp. der primären Krystallisation..	65·0	57·5	52·8	60·5	70	76

b) Menge: β-Naphthol 1·75 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	8·8	15·8	27·6	39·4	47·2	53·7
Temp. d. primären Krystallisation	121	116	112·5	105	97	91	86

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.

Tabelle III.

System Brenzkatechin-Azobenzol.

a) Menge: Azobenzol 3·00 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	93·19	87·25	80·3	75·82
Temperatur der primären Krystallisation.....	65	62·5	60[1]	67·5	71
Gewichtsprozent Azobenzol	71·6	65·44	58·9	53·74	49·2
Temperatur der primären Krystallisation	75[2]	79	83[2]	84·5	86[2]

[2] Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60°.

b) Menge: Brenzkatechin 3·00 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol.....	0·0	5·05	10·98	15·96	22·5
Temp. der primären Krystallisation .....104·5	102	99	97	95	
Gewichtsprozent Azobenzol	28·05	34·5	40·00	45·45	50·00
Temperatur der primären Krystallisation....	93	91·5	90·0	88	86·0

Tabelle IV.

Azobenzol-Resorzin.

(Mitbearbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·64 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Azobenzol ..	100	91·2	83·7	77·0	69·2	63·6	57·2	47·6
Temperatur der primären Krystallisation	65	59	66·5	76·0	81·5[1]	84·5	88·5	92·5

b) Menge: Resorzin 2·43 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	8·7	18·8	30·2	38·8
Temperatur der primären Krystallisation.....111		106·5	101·5	97·2

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·2°.

Tabelle V.

Azobenzol-Hydrochinon.

(Mitbearbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·78 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Azobenzol...	100	93·3	83·3	70·7	61·0	53·2	46·9	40·8
Temperatur der primären Krystallisation	65	116	143	155	159	161	163	164

b) Menge: Azobenzol 2·15 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Azobenzol	98·1	94·8	88·9	80·3	70·1
Temp. der primären Krystallisation ...	71[1]	110	133·5	147	155

c) Menge: Hydrochinon 2·30 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	9·8	11·9	21·8
Temperatur der primären Krystallisation	170	169	167·5	167

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55°.

Tabelle VI.

System Azobenzol—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·44 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	13·1	28·0	40·2	58·9	66·3
Temp. der primären Krystallisation	132	123	117	114	114[1]	114[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

b) Menge: Azobenzol 2·5 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	94·42	84·18	77·4	71·84
Temperatur der primären Krystallisation .:	65	85[1]	107	112	114
Gewichtsprozent Azobenzol	65·11	59·8	54·6	49·5	
Temperatur der primären Krystallisation ..	114[1]	114[1]	114[1]	114	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

c) Menge: Azobenzol 4·90 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	90·3	85·7	82·4	78·7
Temperatur der primären Krystallisation	65	99	105	109·5	112

Tabelle VII.

Azobenzol-*p*-Nitrophenol.

(Mitbearbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·81 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100	85·8	76·4	70·8	63·1	51·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	65	51·8	55	64[1]	75	84

b) Menge: *p*-Nitrophenol 2·77 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	7·3	16·0	26·1	32·2	39·9
Temperatur der primären Krystallisation ..	113·5	111	107	101	98[1]	93

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 49°.

Tabelle VIII.

System Azobenzol-*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 5·32 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	6·5	15·8	23·2	30·0
Temperatur der primären Krystallisation	95	91	87	83·5	81
Gewichtsprozent Azbenzol	37·9	43·4	48·7	52·2	55·7
Temperatur der primären Krystallisation	79[1]	77[1]	75[1]	73[1]	72

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

b) Menge: Azobenzol 4·00 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	90·3	84·1	76·2	65·4	58·1	52·2
Temp. der primären Krystallisation .	65	63	61	58[1]	65·5	71[2]	73·5

[1] Eutektische Krystallisation.

[2] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

c) Menge: Nitrophenol 2·00 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol ...	0·0	9·1	16·07	23·08	31·03	35·5	41·17
Temperatur der primären Krystallisation	95	89·5	86·5	84	81·5	80·0	78

d) Menge: Azobenzol 2·00 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	95·24	68·97	64·5	58·83
Temperatur der primären Krystallisation ..	65	64	63	66	69·5

Tabelle IX.

System Azobenzol-*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·00 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	14·4	19·1	24·2	29·5	33·4
Temp. der primären Krystallisation ..	44·0	39·0	37·0[1]	34·5	32·5[1]	31·0[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

b) Menge: *o*-Nitrophenol 4·80 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol.	0·0	7·86	16·3	23·8	30·1	40·6	46·5	50·2
Temperatur der primären Krystallisation	44	41	37·5	35[1]	33	29[2]	33	36

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

[2] Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

c) Menge: Azobenzol 3·80 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	84·7	75·0	69·4	62·8	58·7	53·7	50·2	45·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	65	58	52	48·5	44[1]	42[1]	38	36[1]	33[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

Tabelle X.

System Azobenzol-1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Dinitrophenol 3·000 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	0·0	11·2	21·4	31·8	40·4	52·6
Temp. der primären Krystallisation ..	112	106·5	99·5	92	85	75

b) Menge: Azobenzol 1·83 *g*. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100	94·8	90·2	87·1	80·3	75·3
Temp. der primären Krystallisation	65	64	62	61	57·5[1]	55.5[1]
Gewichtsprozent Azobenzol	70·7	65·2	59·5	52·7	48·4	
Temp. der primären Krystallisation ...	56[1]	61[1]	68[1]	75[1]	78[1]	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54°.

Tabelle XI.

System Azobenzol-Pikrinsäure.

a) Menge: Azobenzol 3·48 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	91·3	82·1	67·5	57·2	50·1	44·4
Temperatur der primären Krystallisation...	65	64	61	56[1]	74	82	89

b) Menge: Pikrinsäure 3·67 *g*. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol ...	0·0	7·5	15·04	21·2	32·7	39·7
Temperatur der primären Krystallisation.....	121·5	115	110[1]	105[1]	98	91[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 56°.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

VI. Mitteilung

Versuche der Elektrolyse einiger Kupferlegierungen (Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ag, Cu-Al)

Von

Robert Kremann und Rudolf Gruber-Rehenburg

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924

Vorliegende Arbeit leitet einen Versuchskomplex der Elektrolyse höher schmelzender Legierungen ein, für die naturgemäß die Verwendung von Glaskapillaren, auch solcher aus Hartglas, nicht mehr ausreichend war. Es erscheint daher zweckmäßig, an dieser Stelle über die Ausarbeitung der Methodik ausführlicher zu berichten, um in den weiter folgenden Mitteilungen nur kurz auf die schließlich erarbeitete Versuchsanordnung verweisen zu können. Die zu diesem Zweck durchgeführten Arbeiten gliedern sich:

1. in die Herstellung geeigneter Kapillaren aus feuerfestem Material,
2. in die Konstruktion geeigneter (elektrischer) Öfen,
3. in die Durchbildung der Guß- und Elektrolysiertechnik.

1. Die Herstellung der Kapillaren aus feuerfestem Material.

Es ergab sich, daß für Temperaturen von zirka 400° bis 1300° sich als Elektrolysiergefäße an Stelle der Glaskapillaren solche aus Schamotte vorzüglich eigneten. Das nötige Material stellte in entgegenkommendster Weise die Rosenthaler Ton- und Schamotteindustrie, Rosenthal bei Köflach, kostenlos zur Verfügung und unterstützte so unsere Arbeiten in hohem Maße. Es sei genannter Firma an dieser Stelle der herzlichste Dank des Institutes ausgesprochen. Dem zur Fabrikation feuerfester Steine verwendeten »Schamottemörtel« — ein Gemenge aus zwei Teilen gepulverter Schamotte und einem Teil plastischem Ton — wurde noch reines Kaolin (dem Volumen nach zirka $^1/_3$ bis $^1/_4$) zur Erhöhung der Dichtigkeit und Feuerfestigkeit zugesetzt. Diese Masse wurde nun mit soviel Wasser angemacht, daß sie sich plastisch anfühlte und in zwei zerlegbaren, weiter unten zu beschreibenden Formen 20 oder 30 *cm* lange Kapillaren gepreßt (Fig. 1, Teil *F*), an der Luft getrocknet und klingend hart und dicht gebrannt. Das Lumen der Kapillare (meist 1·88 mm^2 Querschnitt) geht in den beiden Köpfen *K* in zwei senkrecht

aufsteigende Erweiterungen über, welche zur Füllung und Aufnahme der Elektroden dienen. Oben sind die Köpfe eben, um dem später zu besprechenden Gußtrichter einen guten Sitz zu gewähren.

Die zur Herstellung der Kapillaren verwendete (zerlegbare) Form (Fig. 1) besteht aus zwei abnehmbaren Seitenwänden *A, A,* dem 10 *mm* breiten Boden *B,* zwei Kernen *E* für die Elektrodenerweiterungen und einer Nadel *D* von bestimmtem Durchmesser (in der Regel 1·52 *mm*). Die genannten drei Formteile werden durch zwei Schrauben *C* mit Flügelmuttern zusammengehalten. Vor dem Einstampfen der Schamottemischung wird ein Papierstreifen in die Form gelegt, um ein leichtes Loslösen vom Boden zu erreichen, die beiden Kerne eingesetzt und halb vollgestampft, dann wurde die Nadel eingesetzt, ganz vollgestampft und festgepreßt. Durch Umkehren der Form, Herausnehmen der Nadel, der beiden Kerne, Lösen der Schrauben, Abstreifen der Seitenwände und Abheben des Bodens war die Kapillare *F* fertig bis auf zwei kleine Löcher *L* in den Endflächen, welche gesondert mit vorher feingesiebter Schamottemischung (die anfänglich versuchte Verwendung von reinem Kaolin erwies sich als unzweckmäßig) verstopft wurden. Die Länge der Form war so bemessen, daß die Kapillaren nach dem Trocken- und Feuerschwinden 20, beziehungsweise 30 *cm* lang waren. Für höhere Temperaturen als 1300° waren unsere Schamottekapillaren zu wenig feuerbeständig, indem sie erweichten und dann nicht mehr die im Verlauf der Elektrolysenoperationen vorkommenden mechanischen Beanspruchungen vertrugen. Es wurde deshalb fallweise versucht, für noch höhere Temperaturen die Schamotte durch Magnesit- oder Maquard-Masse zu ersetzen.

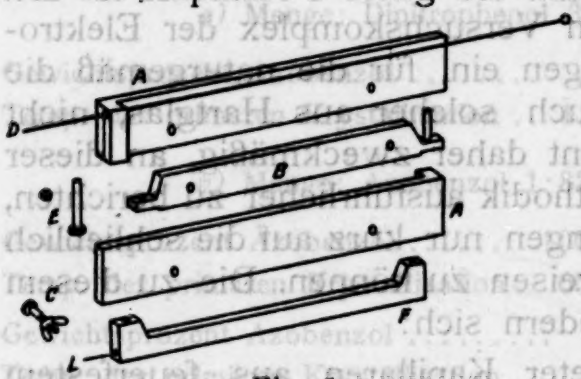


Fig. 1.

2. Der Elektroofen.

Zwecks Erwärmung der Kapillaren mit der geschmolzenen Legierung auf tunlichst konstante Temperatur während der Elektrolyse war die Konstruktion eines geeigneten Ofens nötig. Der sich schließlich am geeignetsten erweisende Ofen ist ein Widerstandsofen mit indirekter Heizung. Der Heizwiderstand besteht aus gekörnter Kohle,[1] weil ein solcher eine Reihe von Vorzügen besitzt: er erlaubt leicht die Erreichung höchster Temperaturen, denen nur die Feuerbeständigkeit der Ofenwände eine Grenze setzt. Dann garantiert er, daß zu der von ihm umschlossenen Kapillare oxydierende Gase (Luft, Kohlensäure) nur in ganz untergeordnetem

[1] Guter Gießereikoks wurde grob gemalen und alles, was durch ein Sieb mit 3 *mm* Maschenweite fiel, verwendet.

Maße gelangen können und schließlich ist er äußerst wohlfeil und leicht zu handhaben. Die Kapillaren sind direkt in die Kohle eingebaut.

Der Ofen besteht aus einer 45 *cm* langen Quarzschamotterinne von quadradischem Querschnitt 57×57 und 22 *mm* Wandstärke.[1] In dieser Rinne liegen 5 bis 6 Formsteine (Fig. 2, *C*) von 58 *mm* Länge und 48 *mm* Breite, 25 *mm* Tiefe und 36 *mm* Höhe, mit trapezförmigem lichtem Querschnitt. Diese stets leicht erneuerbaren Steine schützen das Ofenmauerwerk vor Zerstörung und bilden gleichzeitig eine gute Wärmeisolation, indem die Grenzschicht Formstein—Ofenwand für das Abfließen der Wärme einen erheblichen Widerstand bedeutet.

Zum Pressen dieser Steine wurde eine Form, wie sie Figur 3 zeigt, hergestellt. Es wurde hier, gerade so wie bei der Kapillarenerzeugung, zuerst ein Papierstreifen eingelegt, die feuerfeste Masse eingestampft

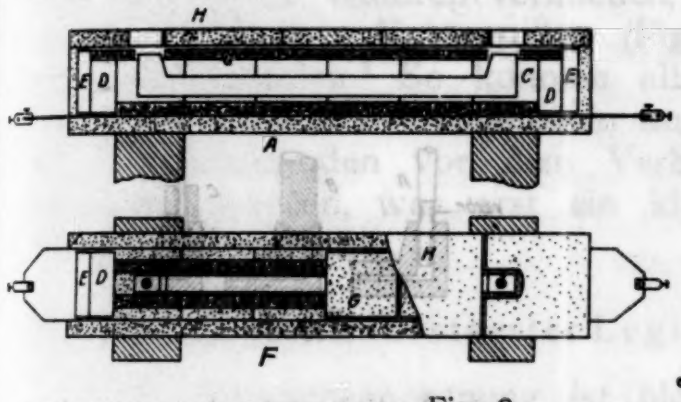


Fig. 2.

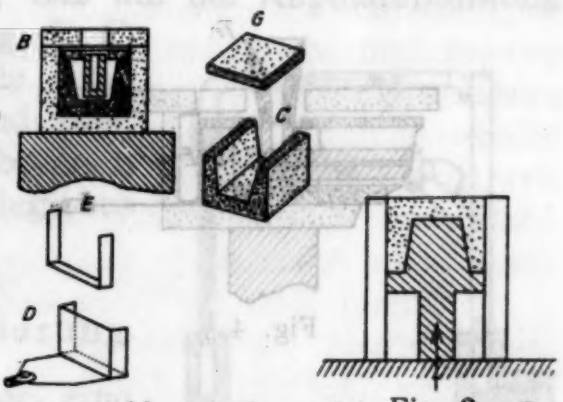


Fig. 3.

und gepreßt und schließlich der fertige Stein durch Druck von unten aus der Form befördert und getrocknet.

Da Schamottesteine einem sehr starken Verbrauch unterlagen, machten wir solche aus Sintermagnesit mit etwas plastischem Ton als Bindemittel; solche Steine halten mehrere Monate aus. Die Ofenelektroden (Fig. 2, *D*) sind aus starkem Eisenblech verfertigt und werden durch U-förmig gebogene federnde Bandeisen *(E)* in ihrer Lage fixiert.

Die so gebildete Rinne (Fig. 2 *A* Längsschnitt, *B* Querschnitt und *F* Aufriß) nimmt den Kohleheizkörper und die Kapillare auf. Der Umwandler, die Kohlefüllung, hat naturgemäß in kaltem Zustande einen ungleich höheren Widerstand als in glühendem. In kaltem Zustande geht trotz Anlegens einer 300 Volt-Betriebsspannung an die Elektroden ein so schwacher Strom durch den Ofen, daß er nicht anheizte. Anfangs wurde versucht, durch Einbau von Hilfselektroden für die Anheizdauer, durch Zusammendrücken der Kohle (was ähnlich wie im Mikrophon den Widerstand verringert) u. a. mehr oder minder unpraktische Verfahren dieser Unannehmlichkeit zu begegnen.

---

[1] Die Rinne wurde durch Abschneiden der einen Wand von einem prismatischen Quarzschamotterohr, wie solche im Handel erhältlich sind, hergestellt.

Schließlich fand sich aber eine sehr einfache Lösung: In die Kohle einen dünnen Eisendraht (Blumendraht) einzulegen, welcher beide Elektroden verband, so daß er beim allmählichen Einschalten des Stromes zuerst ins Glühen geriet, die Kohle erhitzte, bis sie eine genügende Leitfähigkeit erlangt hatte, und schließlich abbrannte.[1]

Schließlich gehören zum Ofen noch eine Reihe von kleinen Decksteinen *G* von nicht ganz der Länge und Breite eines Formsteines und etwa 8 *mm* Dicke und schließlich drei längere Decksteine *H* (aus der abgeschnittenen Wand hergestellt), welche den Abschluß nach oben besorgen.

3. Die Guß- und Elektrolysiertechnik.

Zur Füllung der Kapillaren mit geschmolzenem Metall dient ein Gußtrichter *Tr* aus Schamotte (Fig. 4), welcher dicht auf den Kapillarenkopf *K* gesetzt werden kann. Er wird vor Gebrauch zum

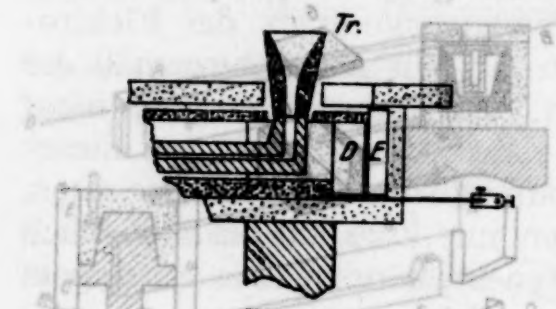


Fig. 4.

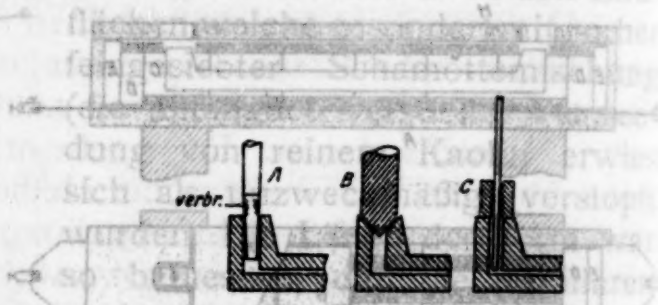


Fig. 5.

Glühen erhitzt. Seine Höhe hängt vom erforderlichen hydrostatischen Druck ab.

Eine der schwierigsten Aufgaben war es, Elektroden zu finden, die nicht nur den hohen Temperaturen, sondern insbesondere dem Angriff der flüssigen Legierung widerstehen konnten. Es wurde eine Reihe von Materialien und Formen durchprobiert, bis es gelang, einwandfreie und sich durch Einfachheit auszeichnende Elektroden zu finden.

Die untersuchten Elektroden kann man einteilen in:

1. solche aus fremden Stoffen (unangreifbar bei der herrschenden hohen Temperatur),
2. solche aus der erstarrten Legierung selbst.

1. Elektroden aus fremden Stoffen.

a) Aus Kohle, Graphit. Solche Elektroden erwiesen sich als unbrauchbar, weil sie an der Stelle, wo die glühende Elektrode aus

[1] Die Anheizstromstärke soll für einen 0·4 *mm*-Eisendraht etwa 7 Ampère betragen und dauert dann das Anheizen 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde. Der Draht darf aber keinesfalls so stark erhitzt werden, daß er plötzlich wie ein Sicherungsdraht abbrennt!

der Kapillare tritt, rasch verbrennen, welcher Vorgang noch dadurch begünstigt wird, daß sich gerade diese Stellen infolge der notwendigen Verjüngung des schlechtleitenden Elektrodenmaterials beim Durchgange starker Ströme hoch erhitzen; Fig. 5, *A*. Es wurde versucht, letzterem Übelstand dadurch abzuhelfen, daß die stark gehaltenen Elektroden unten zu einem stumpfen Kegel geschliffen wurden, welche in eine entsprechende Ausnehmung im Kapillarenkopf paßten; Fig. 5, *B*. Die Wirkung war aber trotzdem unbefriedigend.

b) Metallelektroden. Läßt sich ein Metall finden, welches in keiner der Legierungskomponenten bei der Versuchstemperatur merklich löslich ist und sich in Drahtform bringen läßt, so können aus ihm vortreffliche Elektroden verfertigt werden. So wurden beispielsweise beim System Ag—Pb Eisendrahtelektroden benutzt. Da aber die Luft zur Oberfläche des Kopfes freien Zutritt behält, wirkte sie auf die Legierung stark oxydierend ein. Dieser Fehler wurde in einfacher Weise dadurch vermieden, daß auf die Kapillarenöffnung kleine durchbohrte Kohlenrollen (Fig. 5, *C*) aufgesetzt wurden.[1] So konnten alle oxydierenden Gase sicher abgehalten und auch die Eisenelektroden vor dem Verbrennen geschützt werden, was erst ein klagloses Arbeiten ermöglichte.

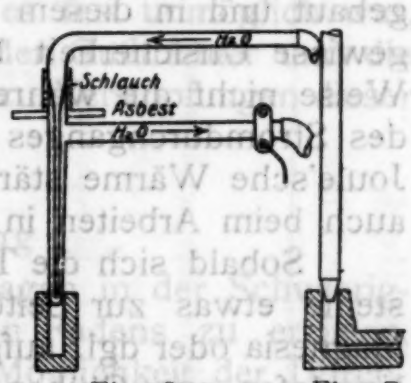


Fig. 6. Fig. 7.

2. Elektroden aus erstarrter Legierung.

Die Versuchsanordnung ist hier eine solche, daß der mit der geschmolzenen Legierung in Berührung befindliche Teil der Stromzuführung gekühlt und so bewirkt wird, daß die Legierung in unmittelbarer Nähe der Berührungsfläche erstarrt und so selbst zur Elektrode wird.

Anfang verwendeten wir Wasserkühlung für die Stromzuführungen aus dünnem Kupferrohr. Die Konstruktion geht aus Fig. 6 hervor.

Es zeigte sich aber, daß Stromzuführungen aus luftgekühlten geeigneten Metallstäben den gleichen Zweck erfüllten (Fig. 7); durch richtige Dimensionierung ist es leicht zu erreichen, daß gerade soviel Wärme abgeleitet wird, daß etwa $^2/_3$ der im Kopf der Kapillare enthaltenen Legierung einfriert und diese selbst als Elektrode wirken kann. Diese sich durch Einfachheit auszeichnende Form erwies sich als die beste und ist allgemein anwendbar. Es ist zweckmäßig, diese Kühlstäbe — wo angängig — aus der höherschmelzenden Komponente der Legierung herzustellen, um Verunreinigung der Legierung zu vermeiden. So wurden beispielsweise für Eisenlegierungen Eisen-, für Kupferlegierungen Kupferstäbe verwendet.

---

[1] Dieselben wurden durch Absägen entsprechender Stücke von einer passenden Dochtkohle hergestellt.

Der Einbau der Kapillaren wurde so vorgenommen, daß in die Ofenrinne zuerst etwas staubfeingesiebte Kohle eingestreut und darauf die Kapillare gestellt wurde, damit dieselbe überall fest aufliegt. Dann wurde der Heizdraht von einer Ofenelektrode zur anderen gespannt und die Rinne mit der Widerstandskohle vollgefüllt, welche leicht festgestampft wurde, um Hohlräume zu vermeiden, schließlich die Decksteine daraufgelegt und mit dem Anheizen begonnen. Nachdem der Ofen einige Zeit im Betrieb stand, wurde die Einregulierung auf die richtige Temperatur durch Veränderung des Vorschalt-Regulierwiderstandes allmählich durchgeführt. Bei Einhaltung einer so erprobten Heizstromstärke hält sich auch die Ofentemperatur sehr konstant. Die Temperaturmessung wurde so vorgenommen, daß in die Öffnung des Kapillarenkopfes für nicht allzuhohe Temperaturen das Thermoelement eines Le Chatelier'schen Pyrometers eingeführt, für hohe ein optisches Pyrometer gerichtet wurde. Zwecks Temperaturbeobachtung während des ganzen Versuches wurde ein abgebrochener Kapillarenkopf in der Verlängerung der Kapillare eingebaut und in diesem laufend die Temperaturmessung geübt. Eine gewisse Unsicherheit blieb nur dadurch bestehen, daß auf diese Weise nicht die wahre Temperatur des Legierungsfadens während des Stromdurchganges gemessen werden kann, welcher sich durch Joule'sche Wärme stärker erhitzt. Diese Ungenauigkeit mußte aber auch beim Arbeiten in Glaskapillaren in Kauf genommen werden.

Sobald sich die Temperatur gleichmäßig hält, werden die Decksteine etwas zur Seite geschoben, auf den Kapillarenkopf etwas Magnesia oder dgl. aufgestreut und der inzwischen in einem Heräustiegelofen zum Glühen erhitzte Gußtrichter (Fig. 4) aufgesetzt, durch eine Haltevorrichtung fixiert und die in einem Elektroschmelzofen geschmolzene Legierung eingegossen. Die Legierung muß um so stärker überhitzt sein, je dickflüssiger sie ist. Durch den Druck der im Gußtrichter befindlichen Legierung wird dieselbe durch die Kapillare gepreßt. Nach dem Einfließen werden der Trichter und die etwa auf der andern Seite ausgetretene Legierung entfernt, die Elektroden eingesetzt und der durch einen Vorschaltwiderstand regulierbare Elektrolysierstrom gewünschter Stärke eingeschaltet.

Die Beendigung des Versuches erfolgt durch Erkaltenlassen des Rohres unter Stromdurchfluß. Besser und schneller als das Verfahren, das Rohr im Ofen vollkommen erkalten zu lassen, ist es, den Strom zu unterbrechen, solange die Kapillare noch ziemlich heiß ist, sie aber sofort aus dem Ofen zu heben und durch einen kräftigen Luftstrom ganz abzukühlen.

Will man untersuchen, ob irgendeine Einwirkung des Kapillarenmaterials auf die Legierung stattgefunden hat (»Tiegelwandreaktion«), oder jeweils die Ursprungszusammensetzung bestimmen, so braucht man nur neben dem »Ernstrohr« ein genau gleich behandeltes »blindes Rohr« mitlaufen zu lassen.

Das hier beschriebene Verfahren ist bei einiger Übung und insbesondere sorgfältigem Arbeiten sicher, Schwierigkeiten können

nur aus Besonderheiten der Natur der Legierung erwachsen (blasige Güsse etc.), welche Fehler auch beim Arbeiten mit niedrigschmelzenden Legierungen in Glasröhren in ganz demselben Ausmaße auftreten.

Was das Anwendungsbereich vorliegender Apparatur anlangt, so ist dasselbe nach oben nur durch die Feuerfestigkeit des Materials begrenzt. Bei Temperaturen unter Rotglut ist das Einhalten konstanter Temperaturen mit der beschriebenen Versuchsunordnung nicht mehr gut möglich.

Versuche über die Elektrolyse einiger schmelzflüssiger Kupferlegierungen.

a) Die Versuche,

Zink-Kupferlegierungen (Messing)

im Schmelzflusse zu elektrolysieren, mußte nach einer Anzahl von Versuchen aufgegeben werden, weil bei den von uns verwendeten Legierungen der Abbrand sehr stark und es fast unmöglich war, zu verhüten, daß beim Gießen Zinkoxyd in den Gußtrichter und die Kapillare mitgerissen wurde, was fast stets zu Verstopfungen dieser Teile Anlaß gab.

b) Desgleichen war der Versuch, eine

Silber-Kupferlegierung

zu elektrolysieren, erfolglos. Die Ursachen lagen in der Schwierigkeit, blasenfreie dichte Güsse des kapillaren Fadens zu erzielen, was die unerläßliche Voraussetzung für die Möglichkeit der Durchführung der Elektrolyse ist. Die Güsse waren stets luckig und die Blasen hatten oft eine solche Größe, daß sie den Rohrquerschnitt fast ganz ausfüllten. Es gelangen darum nicht einmal Elektrolysen mit geringen Stromdichten. Ob die Ursache darin gelegen ist, daß gelöste Gase im Momente des Gusses entweichen und den Faden zerreißen, oder ob die Ursache in der gewählten Zusammensetzung der Legierung (etwa 50% Cu und 50% Ag) ist, oder ob noch andere Umstände mitspielten, ließ sich nicht entscheiden.

c) Die Elektrolyse einer Kupfer-Zinnlegierung (Bronze).

Zu den Versuchen diente eine Legierung mit rund 58% Kupfer. Es gelang wohl die Kapillaren zu füllen und eine Elektrolyse mit Stromdichten von 2 bis 7 Amp./mm^3 durchzuführen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben und in der Fig. 8 graphisch dargestellt.

Die Analyse der fortlaufenden Stücke des Kapillarenfadens nach der Elektrolyse erfolgte nach Classen, Handb. d. quantit. chem. Analyse, 7. Aufl., S. 98 u. 305.

Die einzelnen gewogenen Stücke wurden in HNO_3 gelöst, nach dem Verdünnen die gebildete Metazinnsäure abfiltriert und das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit KCN bis zur Farblosigkeit titriert.

Tabelle I.

Rohrlänge der Kapillare 20 *cm*. Rohrquerschnitt der Kapillare 1·884 mm^2. Temp. 950°. Faktor der KCN-Lösung: 1 cm^3 = 0·006598 *g* Cu.

Versuchs-Nr.	Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./mm^2	Zeitdauer in Stunden	Daten der schrittweisen Fadenanalyse										
				Einwage	2·2845	0·3172	0·3484	—	—	—	—	0·4251	0·4816	0·3691
I	4	2·1	1·5	*cm* KCN-Lsg.	24·73	27·91	30·37	—	—	—	—	37·29	42·45	32·28
				% Cu	57·36	58·08	57·54	—	—	—	—	57·88	58·16	57·70
				Einwage	0·3848	0·6045	0·6656	0·4404	0·4397	0·4767	0·4522	0·4987	0·2579	—
II	11	5·9	4	*cm* KCN-Lsg.	34·03	55·11	59·69	39·24	37·79	41·26	39·05	43·24	22·92	—
				% Cu	58·35	60·15	59·17	58·79	56·71	57·11	56·99	57·21	58·63	—
				Einwage	1·0328	0·4234	0·4100	0·4838	0·2372	0·3937	0·3954	0·2473	0·8037	—
III	13	6·9	4	*cm* KCN-Lsg.	93·3	—	35·97	—	20·38	33·4	33·85	22·0	71·9	—
				% Cu	59·59	—	57·89	—	56·69	55·97	56·49	58·83	59·03	—

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei der Stromdichte von 2 Amp./mm^3 eine stetige Änderung der Zusammensetzung in der Richtung von der einen Elektrode zur anderen nicht stattfindet. Mit steigender Stromdichte, und zwar bei einer solchen von 5·9 und in stärkerem Maße bei einer solchen von 6·9 Amp./mm^3 sieht man mit ziemlicher Deutlichkeit in einer die Fehlergrenze mäßig übersteigenden Weise eine Anreicherung von Kupfer an der Anode, von Zinn an der Kathode. Da die Leitungskapazität von Kupfer größer als die von Zinn ist, wäre nach den bisherigen Erfahrungen, nach denen sich stets das Metall mit der größeren Leitungskapazität nach der Kathode verschiebt, ein Gegensinn der Verschiebung zu erwarten gewesen. Jedenfalls sind die Effekte innerhalb des untersuchten Stromdichteintervalls nur klein und übersteigen die Fehlergrenze nicht erheblich. Dies ist deshalb von Interesse, weil bei allen bislang untersuchten niedriger schmelzenden Legierungen im genannten

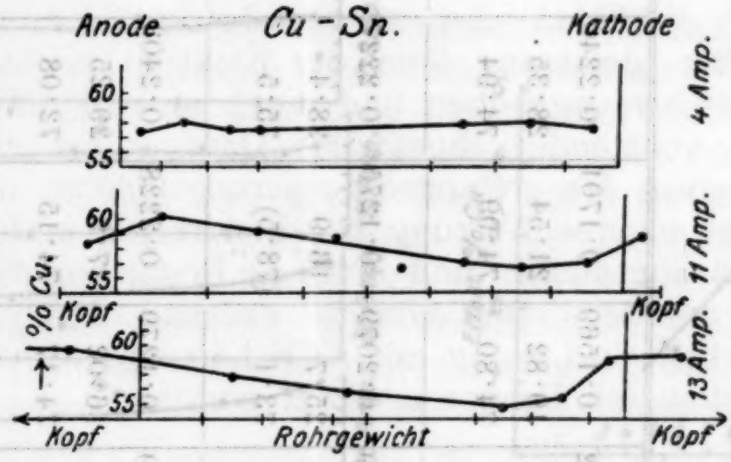


Fig. 8.

Stromdichteintervall erheblich größere Effekte eintreten. Es ist die Frage, ob dies durch die Individualität des Legierungpaares bedingt ist oder sich hier bei der höheren Temperatur der Einfluß der Rückdiffusion stärker bemerkbar macht. Zur Erzielung größerer, die Fehlergrenze weiter übersteigender Effekte müßten höhere Stromdichten herangezogen werden. Leider gelang es uns nicht, solche über 7 Amp./mm^2 anzuwenden, weil die klaglose Durchführung solcher Elektrolysen an einen gleichmäßig dicken Legierungsfaden gebunden ist. Die von uns ausgeführten Güsse waren aber stets mehr oder weniger von Blasen durchsetzt und gelang nur die Elektrolyse mit relativ geringen Stromdichten, während sämtliche Versuche, zu höheren Stromdichten überzugehen, fehlschlugen. Denn an den Stellen, wo die Fadendicke merklich durch Blasen verringert war, erhitzte sich die Legierung übermäßig und verdampfte jedenfalls, wodurch es zu Lichtbögen im Rohre und damit zu Rohrbrüchen kam. Glatt dagegen gelang

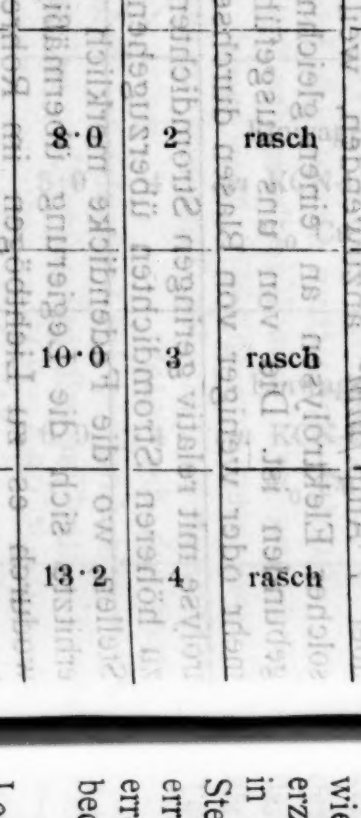
d) die Elektrolyse einer

schmelzflüssigen Kupfer-Aluminiumlegierung.

Tabelle II.

Temperatur 1050°. Rohrlänge 20 *cm*. Rohrquerschnitt 1·884 mm^2. Faktor der KCN-Lösung: 1 cm^3 = 0·005922 *g* Cu.

Versuchs-Nr.	Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./mm^2	Zeitdauer in Stunden	Erkaltungsart	Daten der schrittweisen Fadenanalyse								Effektive % Cu
1	10	5·3	3·5	norm.	Einwage	0·1342	0·1569	0·1701	0·2240	0·2243	0·2187	0·1265	0·0930	1·5
					cm^3 KCN-Lsg.	16·91	19·82	21·54	28·35	28·60	27·83	16·19	11·48	
					% Cu	74·61	74·80	74·99	74·94	75·51	75·35	75·79	(73·10)	
2	15	8·0	2	rasch	Einwage	0·1939	0·2079	0·1275	0·2227	0·1879	0·1270	0·1416	0·1986	2·0
					cm^3 KCN-Lsg.	24·2	25·7	16·9	28·4	24·0	16·2	17·95	25·45	
					% Cu	73·9	73·1	(78·5)	75·5	75·6	75·5	75·0	75·9	
3	20	10·0	3	rasch	Einwage	0·1369	0·1279	0·2228	0·2403	0·1162	0·1940	0·00816	0·0628	3·5
					cm^3 KCN-Lsg.	17·2	16·02	27·9	29·25	—	24·68	10·45	8·11	
					% Cu	72·96	74·17	74·15	72·08	—	75·33	75·84	76·47	
4	25	13·2	4	rasch	Einwage	0·0621	0·1123	0·1685	0·2449	0·3041	0·2643	0·1103	0·1067	4·5
					cm^3 KCN-Lsg.	7·59	13·7	21·07	30·78	39·1	33·70	14·17	12·85	
					% Cu	72·9	72·2	74·1	74·4	76·1	75·5	76·1	76·9	



prozen
beschr
Cu m
geringe
ergebe
wiede
als A
als Ou
% Cu
nach
setzun
ff. Mit

nicht
Die
Fig.
Elekt

wied
erzie
in F
Steig
erreic
erreic
bede

Legi
Vorr
75%
einen

Die Elektrolyse einer Aluminiumbronze von etwa je 50 Atomprozenten Cu und Al wurde gleichfalls mit Hilfe der oben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es ergab sich deutlich, daß das Cu mit der höheren Leitungskapazität zur Kathode, das Al mit der geringeren Leitungskapazität zur Anode wandert. Die Versuchsergebnisse bei den eingehaltenen Bedingungen sind in der Tabelle II wiedergegeben und in Fig. 9 graphisch dargestellt, in der jeweils als Abszissen in ununterbrochener Reihenfolge die Rohrgewichte, als Ordinaten über der Mitte eines jeden Stückchen die zugehörigen % Cu aufgetragen wurden. Die verwandte Cu-Al-Legierung zeigte nach dem Erkalten nicht jene Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Endstücke, welche z. B. beim System Pb-Ag (siehe ff. Mitteilung) beobachtet wurden und als Saigerungserscheinungen und

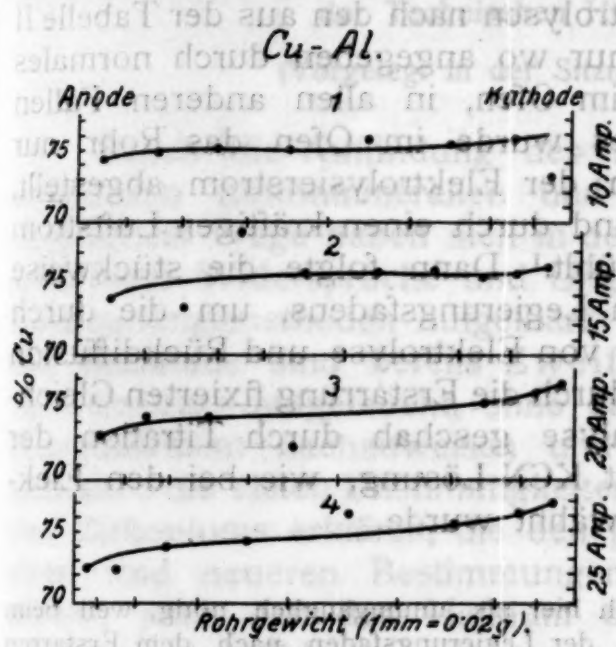


Fig. 9.

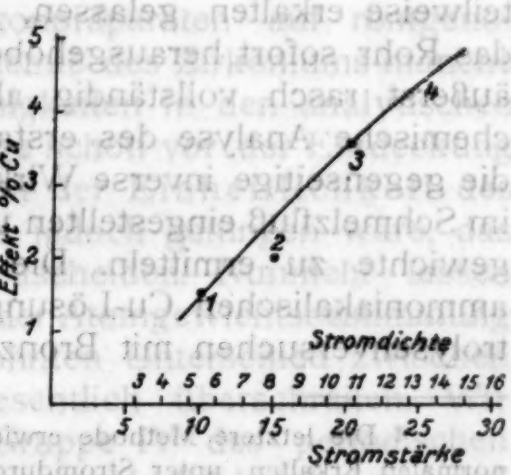


Fig. 10.

nicht etwa durch ein Zukalthalten der Rohrenden zu erklären sind. Die Abhängigkeit der erzielten Effekte von der Stromdichte ist in Fig. 10 graphisch dargestellt. Man sieht deutlich ein Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte.

Die bei gleichen Stromdichten erzielten Effekte sind auch hier wieder im Vergleiche zu den bei niedrig schmelzenden Legierungen erzielten relativ gering. Aus dem Verlauf der Stromdichte-Effektkurve in Fig. 10 folgt jedoch ein weiteres Ansteigen der Effekte bei Steigerung über die höchste mit unseren derzeitigen Hilfsmitteln erreichbare Stromdichte von 13·5 Amp. Die der jedenfalls schließlich erreichbaren Grenzstromdichte entsprechenden Effekte werden einem bedeutend größeren Effekt entsprechen.

Die zu den Versuchen verwendete, bei etwa 900° schmelzende Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in Vorrat hergestellt und hatte eine ungefähre Zusammensetzung von 75% Cu und 25% Al. Kurz vor dem Füllen einer Kapillare (um einen Abbrand möglichst hintanzuhalten) wurde im elektrischen

Tiegelofen eine genügende Menge Legierung eingeschmolzen und dann möglichst rasch gegossen, wie es in der Einleitung ausführlich beschrieben wurde. Da die Legierung nicht leicht fließt, mußte sie genügend heiß und auch der Gußtrichter sehr heiß und möglichst hoch sein. Sobald die Legierung das Rohr durchsetzt hatte, floß der Inhalt des Gußtrichters durch die Kapillare hindurch auf der anderen Seite aus, welche »Durchspülung« eine gleichmäßige Zusammensetzung derselben in allen Rohrteilen gewährleistete. Als Elektroden dienten die im früheren unter »Elektroden aus erstarrter Legierung« beschriebenen Kupferstäbe. Die Länge der verwendeten Kapillaren betrug bei allen vier Versuchen 20 *cm*. Die Versuchsdauer schwankte zwischen 2 und 4 Stunden, die eingehaltene Temperatur war genügend hoch über ihrem Schmelzpunkt und betrug etwa 1050° C.

Die Unterbrechung der Elektrolysen nach den aus der Tabelle II zu ersehenden Zeiten geschah nur wo angegeben durch normales Erkalten unter Stromdurchfluß im Ofen, in allen anderen Fällen durch rasches Abkühlen, d. h. es wurde im Ofen das Rohr nur teilweise erkalten gelassen, dann der Elektrolysierstrom abgestellt, das Rohr sofort herausgehoben und durch einen kräftigen Luftstrom äußerst rasch vollständig abgekühlt.[1] Dann folgte die stückweise chemische Analyse des erstarrten Legierungsfadens, um die durch die gegenseitige inverse Wirkung von Elektrolyse und Rückdiffusion im Schmelzfluß eingestellten und durch die Erstarrung fixierten Gleichgewichte zu ermitteln. Die Analyse geschah durch Titration der ammoniakalischen Cu-Lösung mit KCN-Lösung, wie bei den Elektrolysenversuchen mit Bronze erwähnt wurde.

[1] Die letztere Methode erwies sich hier als unumgänglich nötig, weil beim normalen Erkalten unter Stromdurchfluß der Legierungsfaden nach dem Erstarren infolge der bei sinkender Temperatur eintretenden Kontraktion zerreißt und es so unfehlbar zur Ausbildung von Lichtbögen kommt.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

V. Mitteilung

Die Trennung des Zirkons und des Hafniums vom Titan, Cer und Thorium

Von

Ludwig Moser und Rudolf Leßnig

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie und für anorganische Technologie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Durch die Auffindung des Elementes Hafnium in den verschiedenen Zirkonmineralien und Zirkonpräparaten auf röntgenoskopischem Wege haben sich in der Chemie des Zirkoniums manche scheinbare Widersprüche und Ungenauigkeiten in den analytischen Bestimmungsmethoden aufgeklärt. Lange schon vor der Entdeckung des Hafniums sind bereits Zweifel an der Einheitlichkeit des Zirkoniums aufgetaucht, ohne daß es jedoch gelungen wäre, das Begleitelement nachzuweisen und abzuscheiden. Nunmehr lassen sich auch die vielen Unstimmigkeiten in der Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums erklären, die den gewohnten Unterschied zwischen alten und neueren Bestimmungen wesentlich überschreiten. Wir wissen jetzt, daß das Hafnium der Gruppe IV des periodischen Systems zuzuzählen ist, daß seine Ordnungszahl 72 beträgt und daß die Eigenschaften seiner Verbindungen Ähnlichkeit mit jenen des Zirkoniums haben. G. v. Hevesy[1] gibt an, daß eine Trennung des Zirkons vom Hafnium auf Grund der größeren Schwerlöslichkeit des Hafniumphosphates oder der größeren Löslichkeit des Hafniumkaliumfluorids möglich ist. Da man noch keine spezifischen Reaktionen für den Nachweis des Hafniums neben Zirkonium kennt, so verbleibt als einziges chemisches Mittel die Bestimmung des Äquivalentgewichtes jeder einzelnen Fällungsfraktion, die dann ein genaueres Bild über den Fortschritt der Trennung ergibt, als das röntgenspektroskopisch durch die Vergleichsprüfung mit Tantalpräparaten möglich ist.[2]

Wenn in dieser Arbeit über eine Trennung des Zirkons als Arsenat von den Elementen Titan, Cer und Thorium gesprochen

---

[1] G. v. Hevesy, Ber. *56* (1923), 1503.

[2] Inzwischen haben Hönigschmid, Zintl und Gonzalez eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zirkon mit einem von Hafnium weitgehend gereinigten Präparat vorgenommen und geben als wahrscheinlichsten Wert für das $Zr = 91 \cdot 2$ an. Siehe Ch. Ztg. *48* (1924), 403.

Tiegelofen eine genügende Menge Legierung eingeschmolzen und dann möglichst rasch gegossen, wie es in der Einleitung ausführlich beschrieben wurde. Da die Legierung nicht leicht fließt, mußte sie genügend heiß und auch der Gußtrichter sehr heiß und möglichst hoch sein. Sobald die Legierung das Rohr durchsetzt hatte, floß der Inhalt des Gußtrichters durch die Kapillare hindurch auf der anderen Seite aus, welche »Durchspülung« eine gleichmäßige Zusammensetzung derselben in allen Rohrteilen gewährleistete. Als Elektroden dienten die im früheren unter »Elektroden aus erstarrter Legierung« beschriebenen Kupferstäbe. Die Länge der verwendeten Kapillaren betrug bei allen vier Versuchen 20 *cm*. Die Versuchsdauer schwankte zwischen 2 und 4 Stunden, die eingehaltene Temperatur war genügend hoch über ihrem Schmelzpunkt und betrug etwa 1050° C.

Die Unterbrechung der Elektrolysen nach den aus der Tabelle II zu ersehenden Zeiten geschah nur wo angegeben durch normales Erkalten unter Stromdurchfluß im Ofen, in allen anderen Fällen durch rasches Abkühlen, d. h. es wurde im Ofen das Rohr nur teilweise erkalten gelassen, dann der Elektrolysierstrom abgestellt, das Rohr sofort herausgehoben und durch einen kräftigen Luftstrom äußerst rasch vollständig abgekühlt.[1] Dann folgte die stückweise chemische Analyse des erstarrten Legierungsfadens, um die durch die gegenseitige inverse Wirkung von Elektrolyse und Rückdiffusion im Schmelzfluß eingestellten und durch die Erstarrung fixierten Gleichgewichte zu ermitteln. Die Analyse geschah durch Titration der ammoniakalischen Cu-Lösung mit KCN-Lösung, wie bei den Elektrolysenversuchen mit Bronze erwähnt wurde.

[1] Die letztere Methode erwies sich hier als unumgänglich nötig, weil beim normalen Erkalten unter Stromdurchfluß der Legierungsfaden nach dem Erstarren infolge der bei sinkender Temperatur eintretenden Kontraktion zerreißt und es so unfehlbar zur Ausbildung von Lichtbögen kommt.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

V. Mitteilung

Die Trennung des Zirkons und des Hafniums vom Titan, Cer und Thorium

Von

Ludwig Moser und Rudolf Leßnig

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie und für anorganische Technologie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Durch die Auffindung des Elementes Hafnium in den verschiedenen Zirkonmineralien und Zirkonpräparaten auf röntgenoskopischem Wege haben sich in der Chemie des Zirkoniums manche scheinbare Widersprüche und Ungenauigkeiten in den analytischen Bestimmungsmethoden aufgeklärt. Lange schon vor der Entdeckung des Hafniums sind bereits Zweifel an der Einheitlichkeit des Zirkoniums aufgetaucht, ohne daß es jedoch gelungen wäre, das Begleitelement nachzuweisen und abzuscheiden. Nunmehr lassen sich auch die vielen Unstimmigkeiten in der Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums erklären, die den gewohnten Unterschied zwischen alten und neueren Bestimmungen wesentlich überschreiten. Wir wissen jetzt, daß das Hafnium der Gruppe IV des periodischen Systems zuzuzählen ist, daß seine Ordnungszahl 72 beträgt und daß die Eigenschaften seiner Verbindungen Ähnlichkeit mit jenen des Zirkoniums haben. G. v. Hevesy[1] gibt an, daß eine Trennung des Zirkons vom Hafnium auf Grund der größeren Schwerlöslichkeit des Hafniumphosphates oder der größeren Löslichkeit des Hafniumkaliumfluorids möglich ist. Da man noch keine spezifischen Reaktionen für den Nachweis des Hafniums neben Zirkonium kennt, so verbleibt als einziges chemisches Mittel die Bestimmung des Äquivalentgewichtes jeder einzelnen Fällungsfraktion, die dann ein genaueres Bild über den Fortschritt der Trennung ergibt, als das röntgenspektroskopisch durch die Vergleichsprüfung mit Tantalpräparaten möglich ist.[2]

Wenn in dieser Arbeit über eine Trennung des Zirkons als Arsenat von den Elementen Titan, Cer und Thorium gesprochen

---

[1] G. v. Hevesy, Ber. *56* (1923), 1503.

[2] Inzwischen haben Hönigschmid, Zintl und Gonzalez eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zirkon mit einem von Hafnium weitgehend gereinigten Präparat vorgenommen und geben als wahrscheinlichsten Wert für das Zr = 91·2 an. Siehe Ch. Ztg. *48* (1924), 403.

wird, so ist dabei stets an Zirkon und Hafnium gedacht, da gezeigt werden wird, daß das Hafniumarsenat noch schwerer löslich ist wie das entsprechende Zirkonarsenat und es daher quantitativ mit dem letzteren ausfallen muß.

I. Die Trennung des Zirkons vom Titan mit Arsenation.

Gemäß der Regel, daß der negative Charakter der in der vierten Gruppe des periodischen Systems befindlichen Elemente Titan, Zirkon, Cer und Thor mit steigendem Atomgewicht sich abschwächt, war die Möglichkeit, eine Trennung des Titans vom Zirkon durch fraktionierte Hydrolyse zu bewirken, gegeben, und es gelten die in der ersten Mitteilung M. *43* (1922) auf Seite 675 über das Titan machten Ausführungen, ebenso für das Zirkon. Da auch die Zirkonsäure nur in der Wärme hinreichend wasserarm ausfällt, wodurch die Adsorption fremder Stoffe praktisch gleich Null wird, so kann auch hier nur ein Neutralisationsmittel brauchbar sein, dessen Wirkung sich erst nahe der Siedehitze geltend macht. Von den möglichen neun Systemen Halogenion-Halogensäure-$H^{\cdot}$-Ion konnten wieder nur die zwei Kombinationen mit mittlerer Neutralisationswirkung HCl-$HBrO_3$ und HBr-HJO_3 in Betracht kommen; die Versuche lehrten jedoch, daß auf diesem Wege eine Trennung des Titans (4) vom Zirkon (4) unmöglich ist, da der Unterschied in der Polarität ein zu geringer ist. Es wäre nur hervorzuheben, daß sowohl nach diesem Verfahren, als auch mit Nitriten in schwach saurer Lösung ein wasserarmes, dichteres, leicht filtrierbares Zirkonhydrat erhalten wird, was als Vorzug gegenüber dem gebräuchlichen Fällungsmittel Ammoniak zu buchen ist.

Von den bekannten Titan-Zirkontrennungen sei hier nur auf jene hingewiesen,[1] die brauchbare Ergebnisse liefern. Vielfach bestimmt man das Titan kolorimetrisch mit Wasserstoffperoxyd,[2] wobei Gelbfärbung zufolge Bildung von Titanpersäure eintritt, die Anwesenheit von Zirkon stört dabei nicht, jedoch ist das Verfahren nur bei kleinen Mengen von Titan brauchbar. Brown und Madden[3] und Lundell und Knowles[4] fällen Zirkon aus stark schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd frei von Titan als Zirkonphosphat von wechselnder Zusammensetzung. Dieser Stoff, der keine Wägungsform abgibt, muß, um die Phosphorsäure vom Zirkon zu trennen, mit Natriumkarbonat geschmolzen werden, wobei Natriumphosphat und stets etwas Zirkonat in Lösung gehen und die Hauptmenge Zirkondioxyd zurückbleibt. Dieses wird mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und in der so erhaltenen schwefelsauren

---

[1] Literatur und Einzelheiten sind in der Dissertation von R. Leßnig enthalten.

[2] Weller, Ber. *15* (1882), 2592; Diettrich und Pohl, Z. f. anorg. Ch. *43* (1905), 236.

[3] Brown und Madden, Journ. Am. Ch. Soc. *42* (1920), 35.

[4] Lundell und Knowles, » » » » *41* (1920), 1801.

Lösung durch Ammoniak Zirkonhydrat gefällt. Falls sich das so gewonnene Zirkondioxyd als titanhaltig erweist, muß der ganze umständliche Vorgang wiederholt werden, was häufig der Fall ist. Zur Bestimmung des Titans im Filtrate muß die Azidität der Flüssigkeit nach Zerstörung des Wasserstoffperoxyds wesentlich verringert werden, und dann wird das Titan (4) auch als Phosphat gefällt, dieses genau so wie das Zirkonphosphat behandelt und als TiO_2 zur Wägung gebracht. Wenn auch dieses Verfahren gute Ergebnisse liefert, so wird es wegen seiner besonderen Umständlichkeit wohl selten zur Anwendung kommen.

Von Schröder[1] ist zuerst angegeben worden, daß man Titan vom Zirkon aus salzsaurer Lösung durch einmalige Fällung mit Kupferron quantitativ scheiden könne; die Ergebnisse sind, wie wir uns überzeugen konnten, gute.

Die beiden genannten Verfahren sind, wie gesagt, brauchbar, jedoch hat das erste den Nachteil, sehr zeitraubend, das andere die Schwäche, teuer zu sein. Es war deshalb wünschenswert, eine neue Methode zu ersinnen, um diese heute gar nicht mehr seltenen Elemente rasch und genau bestimmen zu können.

1. Qualitative Beobachtungen.

Fügt man zu einer saueren Zirkoniumsalzlösung (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) eine Lösung von Dinatrium- oder Diammoniumarsenat, so entsteht je nach den Fällungsbedingungen ein schleimiger, flockiger oder körniger Niederschlag, der sich weder im Überschuß des Fällungsmittels, noch auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren löst, selbst durch längeres Kochen kann der Niederschlag nicht in Lösung gebracht werden. Die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd beeinträchtigt die Fällung nicht, es bedarf aber eines etwas größeren Zusatzes an Arsenation. Auch beim Zirkonium zeigt sich wieder, daß die analytische Beschaffenheit des Niederschlages dann um so besser wird, wenn man die Fällung in der Siedehitze und bei Gegenwart von viel $H^{\cdot}$-Ion vornimmt, und zwar ist hier die Lösung des Zirkonnitrates bei Vorhandensein von Salpetersäure am günstigsten, da der Niederschlag in dieser Säure in Anwesenheit von Arsenation praktisch unlöslich ist, wie wir durch besondere Versuche zeigen konnten. Immerhin ist die Fällung auch aus salz- oder schwefelsaurer Lösung quantitativ, nur bedarf es dann eines noch größeren Überschusses an Arsenation. Wichtig für die weitere Behandlung ist die Tatsache, daß dieser Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen löslich ist.

Unter denselben Bedingungen werden Titanlösungen, sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze, in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd nicht gefällt; die Lösung bleibt selbst beim längeren

[1] Schröder, Z. f. anorg. Ch. *72* (1911), 89.

Kochen zufolge der gebildeten Pertitansäure unverändert rot gefärbt und auch ein Zusatz von Ammoniak bewirkt keine Fällung.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Elemente gegen Arsensäure und Wasserstoffperoxyd wurde nun zur Grundlage einer Trennung ausersehen.

2. Untersuchung der Verbindungen des Zirkons und des Titans mit Arsensäure.

Bisher hat sich nur Paykull[1] mit der Untersuchung der Zirkonarsenate befaßt. Er versetzte die salzsaure Lösung von Zirkonchlorid mit sekundärem Natriumarsenat und erhielt so einen weißen, schleimigen Niederschlag, dem er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung $3\,ZrO_2.2\,As_2O_5.5\,H_2O$ zuschreibt.

Zur Überprüfung und Ergänzung der Angaben von Paykull wurde eine salzsaure Zirkonchloridlösung in der Siedehitze tropfenweise unter Umrühren solange mit Natriumarsenat versetzt, als ein Niederschlag ausfiel, dieser wurde durch Dekantation, dann auf dem Filter heiß gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine gewogene Menge davon wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, 2 *g* Hydrazinsulfat zugefügt und das Arsen aus stark salzsaurer Lösung als Trichlorid nach Zusatz von 2 *g* Natriumbromid im Luftstrome abdestilliert.[2]

[2] Dabei ist zu beachten, daß der Zusatz der konz. Salzsäure durch den Tropftrichter zunächst nur tropfenweise vorgenommen wird, denn die Berührung der Salzsäure mit der konz. Schwefelsäure bewirkt heftige Chlorwasserstoffentwicklung; in dem Maße, als die Lösung verdünnter wird, läßt die stürmische Reaktion nach und man kann dann mehr Salzsäure zufließen lassen. Schließlich fügt man noch 50 *cm*³ Salzsäure zu, lüftet für einen Augenblick den Stopfen, um 2 *g* Natriumbromid einzubringen, schließt, setzt den Kolben in ein bereitgestelltes siedendes Wasserbad und destilliert im lebhaften Luftstrome. In Pausen von je 10 Minuten setzt man durch den Tropftrichter 20 *cm*³ konz. Salzsäure zu und nach Verlauf von 50 bis 60 Minuten ist alles Arsen in der mit Wasser beschickten und gekühlten Vorlage enthalten, wo es dann durch Titration mit Natriumbromat bestimmt wird.

Das Zirkon wird im Rückstande mit Ammoniak gefällt. Da aber das Zirkonhydroxyd noch Sulfation enthalten kann, löst man es am Filter mit Salzsäure und wiederholt die Fällung, durch Glühen wird es als ZrO_2 bestimmt.

Wir fanden so, daß bei Fällung des Zirkonchlorids aus salzsaurer Lösung stets Niederschläge erhalten wurden, die dem normalen Zirkonarsenat $Zr_3(AsO_4)_4$ entsprechen, der Wassergehalt war ein wechselnder, was bei der kolloidalen Beschaffenheit dieses Stoffes nicht zu verwundern ist. Arbeitet man in stark salpetersaurer Lösung, so sind die Niederschläge wesentlich dichter und ihre Untersuchung ergab, daß dann das Zirkonylarsenat vorliegt, dem die Zusammensetzung $ZrO.HAsO_4$ zukommt. Da die $ZrO^{\cdot\cdot}$-Gruppe ein stärkeres Ion als das $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist, so neigt

[1] Paykull, Oefvers. Sv. Akad. Förh. 1873, 621.

[2] Moser und Ehrlich, Ber. *55* (1922), 437.

das Zirkonylarsenat weniger zur Hydrolyse, woraus sich unmittelbar die dichtere Beschaffenheit dieser Niederschläge und ihre leichtere Filtrierbarkeit ergibt. Das ist der Grund, warum alle weiteren Bestimmungen nur in salpetersaurer Lösung ausgeführt wurden.

Was nunmehr die Verbindungen des Titans mit Arsenation anbetrifft, so ergibt sich aus unseren Versuchen, daß man nicht mit Sicherheit die Existenz eines Titanarsenates von bestimmter Zusammensetzung annehmen kann, sondern daß durch die Arsensäure bloß eine mehr oder weniger vollständige Hydrolyse des Titansalzes bewirkt wird. Es wurde schon hervorgehoben, daß Pertitansäurelösungen, die mit Natriumarsenat versetzt wurden, weder mit diesem allein, noch auch dann, wenn sie ammoniakalisch gemacht wurden, eine Fällung geben. Fügt man jedoch schwefelige Säure zu, so wird diese beständige Komplexion reduziert und es kann das Zirkon als Hydroxyd mit Ammoniak nunmehr gefällt werden.

3. Feststellung der Anwesenheit von Hafnium und dessen Verhalten zu Natriumarsenat.

Da wir nicht annehmen konnten, daß wir zu unseren Versuchen Zirkonverbindungen, die frei von Hafnium waren, zur Verfügung hatten, so mußten wir uns vorerst überzeugen, ob auch Hafnium durch Arsenation gefällt werde.

Als Ausgangsmaterial kam Zirkondioxyd, reinst (Merck), in Betracht.

200 *g* ZrO_2 wurden in einer großen Platinschale durch Flußsäure und Schwefelsäure in Lösung gebracht und bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und zweimal mit Ammoniak gefällt. Der sorgfältig gewaschene Niederschlag wurde abermals in Salzsäure gelöst und so viel konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis Zirkonoxychlorid auszufallen begann, dieses wurde durch Erhitzen nochmals gelöst und die Lösung auf ungefähr $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, wodurch $ZrOCl_2 . 8\,H_2O$ in langen seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde; es wurde auf der Nutsche gesammelt und mit konz. Salzsäure gewaschen. Durch zehnmaliges Umkrystallisieren aus reinster Salzsäure wurde das Zirkonoxychlorid so von den noch anhaftenden geringen Verunreinigungen befreit und auf seine Reinheit geprüft. Es wurde nunmehr in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der sorgfältig gewaschene Hydroxydniederschlag wurde zuletzt in reinster Salpetersäure (Merck) gelöst und die Fällung mit reinstem Ammoniak wiederholt.

Unsere Absicht bestand nun, mit einer geringen Menge dieses so gereinigten Ausgangsmaterials, das außer Zirkon höchstwahrscheinlich noch Hafnium enthalten mußte, eine angenäherte Atom-, beziehungsweise Äquivalentgewichtsbestimmung zu machen, und dann im Hauptanteil nach Lösen desselben in Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser durch unvollständigen Zusatz von Natriumarsenat das Zirkon (Zirkon + Hafnium) zu fällen, diesen Vorgang öfters zu wiederholen und das mittlere Äquivalentgewicht jeder Fraktion zu bestimmen. Im Falle diese Zahl trotz mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konstant geblieben wäre,

war offenbar nur Zirkon vorhanden, nahm sie ab, so durfte auf eine Anreicherung des Hafniums im Arsenatniederschlage und damit auf eine größere Schwerlöslichkeit des Hafniumarsenats gegenüber dem Zirkonarsenat geschlossen werden.

Da eine Untersuchung im Gange ist, die den Zweck hat, mit Hilfe von Natriumarsenat eine vollkommene Trennung des Zirkons vom Hafnium durchzuführen und in dem zu erhaltenden reinen Hafniumpräparat das Atomgewicht des Hafniums zu bestimmen, so wird über die Einzelheiten an anderer Stelle berichtet werden. Hier sei nur hervorgehoben, daß wir in dem oben gereinigten Zirkonoxychlorid aus dem Verhältnis $ZrO_2 : Zr(SO_4)_2$ auf Grund von drei Versuchen zu einem mittleren Äquivalentgewicht von 90·80 gelangten. Dagegen ergab die Bestimmung des Äquivalentgewichtes im Niederschlage nach der ersten partiellen Fällung mit Arsenation ein Äquivalentgewicht von 98·68, nach der zweiten Fällung 95·20, nach der dritten 95·03 und nach der 13. Fällung 90·56. Daraus ergibt sich also unzweideutig, daß die Löslichkeit des Hafniumarsenats eine geringere als die des Zirkonarsenats ist, und daß also auch die Fällung des Hafniumions eine quantitative sein muß, wenn man das Zirkon aus salpetersaurer Lösung mit Arsenation zur Abscheidung bringt. Gleichzeitig ist aber auch die Anwesenheit des Hafniums durch das höhere Äquivalentgewicht der ersten partiellen Fällungen nachgewiesen.

4. Die Trennung Zirkon + Hafnium vom Titan.

Verwendet wurden Stammlösungen von Titannitrat und Zirkonnitrat von bekanntem Gehalt, dadurch hergestellt, daß wir die frisch gefällten und gewaschenen Hydroxydniederschläge in Salpetersäure lösten und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen auffüllten. Der Titer wurde durch Fällung mit Ammoniak in der üblichen Weise bestimmt. Es sei nochmals hervorgehoben, daß unter Zirkon stets die Summe von Zirkon und Hafnium zu verstehen ist.

Wir können nun auf Grund einer größeren Anzahl von Versuchen, die die Trennung und Bestimmung von Zirkon und Titan mittels Arsenation und Wasserstoffperoxyd zum Gegenstande hatten, folgende Arbeitsvorschrift empfehlen:

Die das Zirkon- und Titanchlorid enthaltende Lösung wird in der Wärme mit Ammoniak gefällt und der Hydroxydniederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser in verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D 1·40 und 3 Vol. H_2O) gelöst. Liegen schon die Nitrate der beiden Metalle vor, so setzt man gleich etwa 50 cm^3 dieser verdünnten Salpetersäure zu, dann 5 cm^3 3%iges Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren mit einer Lösung von Dinatriumarsenat (20 g in 100 cm^3 Wasser) im geringen Überschuß. Man erhält 10 Minuten im Kochen, läßt auf dem Wasserbade absitzen und wäscht das Zirkonylarsenat erst durch Dekantation mit verdünnter Salpetersäure und dann auf dem Filter mit heißem Wasser säurefrei aus.

Nun wird der Niederschlag samt dem Filter in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert und dann schwach geglüht. Nach dem Erkalten bringt man das Zirkonylarsenat quantitativ in einen Destillierkolben, spült den Tiegel mit konz. Schwefelsäure nach, löst den Gesamtniederschlag in dieser Säure und destilliert das Arsen als Trichlorid nach Zusatz von Salzsäure und von Hydrazin als Reduktionsmittel und schließlich von Natriumbromid im Luftstrome, wie oben S. 4 genau angegeben ist Der arsenfreie Rückstand wird auf das Dreifache seines Volumens mit Wasser verdünnt und das Zirkon mit Ammoniak gefällt. Diese Fällung wird nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure 1 : 1 wiederholt, die zweite Fällung mit heißem Wasser gewaschen und der Niederschlag nach dem Glühen im Platintiegel als ZrO_2 ($ZrO_2 + HfO_2$) zur Wägung gebracht.

Das Filtrat nach der Zirkonfällung wird nur mit so viel schwefeliger Säure versetzt, als zur Reduktion der Pertitansäure und des Wasserstoffperoxydes erforderlich ist (Verschwinden der Rotfärbung). Die Fällung des Titans mit Ammoniak in der Siedehitze wird doppelt gemacht, gewaschen wird zuerst durch Dekantation mit heißem, ammoniakalischem Wasser und dann am Filter nur mit Wasser. Nach dem Glühen im Platintiegel wird es als TiO_2 gewogen.

Anmerkung: Natürlich kann man das Zirkon auch indirekt bestimmen, wenn man zuvor die Summe der Oxyde $ZrO_2 + TiO_2$ bestimmt.

In der Tabelle 1 sind einige Analysenzahlen angegeben, die sich auf die eben besprochene Zirkon-Titan-Trennung beziehen.

Tabelle 1.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	TiO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	TiO_2 *g*	Fehler TiO_2 *mg*
0·0484	0·0528	0·0481	— 0·3	0·0526	— 0·2
0·0968	0·1056	0·0964	— 0·4	0·1053	— 0·3
0·0968	0·1056	0·0968	± 0·0	0·1055	— 0·1
0·2420	0·0241	0·2417	— 0·3	0·0240	— 0·1
0·2420	0·0241	0·2413	— 0·7	0·0238	— 0·2
0·0242	0·2405	0·0240	— 0·2	0·2403	— 0·2
0·0242	0·2405	0·0239	— 0·3	0·2403	— 0·2
0·0484	0·0528	0·0480	— 0·4	0·0527	— 0·1

II. Die Trennung des Zirkons vom Cer mit Arsenation.

Wenn auch die Trennung des Zirkons (Zirkons + Hafnium) im Analysengange durch die Oxalsäurefällung aus schwach saurer Lösung unter Zugrundelegung der Löslichkeit von Zirkonoxalat bewirkt wird, so wird man sich in manchen Fällen auch der nun zu beschreibenden Arsenatmethode mit Vorteil bedienen können.

1. Qualitative Versuche.

Versetzt man eine neutrale Lösung von Cerinitrat mit Natriumarsenat, so bildet sich ein weißer Niederschlag, dem auf Grund der

Untersuchungen von Barbieri und Calzolari[1] die Zusammensetzung $Ce(HAsO_4)_2.6\,H_2O$ oder $Ce(H_2AsO_4)_4.4\,H_2O$ zukommt. Nun fanden wir, daß dieselben beiden Salze sich auch dann bilden, wenn man von einer Ceronitratlösung ausgeht, diese mit wenig Salpetersäure ansäuert und dann die Fällung mit Arsenation vornimmt. Wird aber die Lösung des Cer(IV)Ions mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so löst sich der vorhandene Niederschlag wieder auf, es kommt zur Rückbildung von Cerosalz und dieses bildet mit dem Arsenation keine schwerlösliche Verbindung.

Dieses Verhalten des Ceroions gestattet es demnach, das Zirkon vom Cer mit Hilfe von Dinatriumarsenat zu trennen, da es durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur stark salpetersauren Lösung leicht gelingt, das gebildete Cerisalz in das Cerosalz überzuführen, wodurch letzteres von der Fällung des Zirkons unberührt bleibt.

2. Durchführung der Trennung.

Man kann sowohl vom Cer(III)- als auch vom Cer(IV)nitrat ausgehen, da in salpetersaurer Lösung gearbeitet wird. Hat man salzsaure oder schwefelsaure Lösungen der beiden Metalle, so fällt man die Hydroxyde in der Siedehitze mit Ammoniak, löst den gut gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure (1:3) vom Filter und hat nun die Lösung der Nitrate.

Arbeitsvorschrift.

Die mit Salpetersäure (1:3) versetzte Lösung der Nitrate des Cers und des Zirkons, die frei von anderen Säuren sein muß, wird unter Zusatz von 10 cm^3 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zum Sieden erhitzt (die orangegelbe Farbe des Cer(IV)nitrates verschwindet und die Lösung wird farblos) und nun erfolgt der Zusatz von Natriumarsenat (20 g in 100 cm^3 Wasser), bis die Fällung des Zirkonylarsenats eine vollständige ist. Der Niederschlag wird auf dem Wasserbade absitzen gelassen, zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit heißem Wasser gewaschen und heiß filtriert. Es ist zu beachten, daß sich die Farbe der Flüssigkeit während des Kochens nicht verändert, sollte sie wieder in Gelb übergehen, dann setzt man neuerdings etwas Wasserstoffsuperoxyd zu. Die Bestimmung des Zirkons wird dann genau so durchgeführt, wie sie auf p. 326 beschrieben ist.

Das im Filtrate befindliche Cerion wird in der Wärme mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Kochen erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, dann nochmals in Salzsäure gelöst und die Ammoniakfällung wiederholt. Nach dem Glühen im Platintiegel wird das CeO_2 dann zur Wägung

[1] Barbieri und Calzolari, Ber. *45* (1910), 2214.

gebracht. In der Tabelle 2 sind einige Analysenergebnisse, die sich auf die Trennung des Zirkons vom Cer beziehen, enthalten.

Tabelle 2.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	CeO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	CeO_2 *g*	Fehler CeO_2 *mg*
0·0484	0·0513	0·0482	— 0·2	0·0510	— 0·3
0·0484	0·0513	0·0484	± 0·0	0·0512	— 0·1
0·0968	0·1026	0·0967	— 0·1	0·1023	— 0·3
0·0968	0·1026	0·0967	— 0·1	0·1025	— 0·1
0·2420	0·0513	0·2418	— 0·2	0·0510	— 0·3
0·2420	0·0513	0·2417	— 0·3	0·0511	— 0·2
0·0242	0·2052	0·0241	— 0·1	0·2050	— 0·2
0·0242	0·2052	0·0238	— 0·4	0·2049	— 0·3

III. Die Trennung des Zirkons vom Thorium mit Natriumarsenat.

Im Gang der Analyse trennt man das Zirkon von den dreiwertigen seltenen Erden, dann vom Cer und Thorium dadurch, daß man von der Eigenschaft des Zirkonoxalates Gebrauch macht, in Oxalsäure löslich zu sein; es findet sich also dann in der Schwefelammongruppe neben Eisen und Aluminium vor. Verringert man aber die H-Ionenkonzentration durch Zugabe von Ammonoxolat, dann geht das Thorium mit dem Zirkon in Lösung. Dieser Grundsatz, zuerst beide Elemente als Doppeloxalate in Lösung zu bringen, wird von Glaser[1] befolgt. Nach Glaser verdünnt man die Lösung der Oxalate mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und gibt dann tropfenweise konz. Salzsäure solange zu, bis keine Fällung mehr hervorgerufen wird, es fällt dabei das Thorium als krystallisiertes Hexahydrat aus. Verschiedene Autoren[2] haben gezeigt, daß dieses Verfahren nur in sehr engen Grenzen brauchbar ist, zumeist aber unrichtige Ergebnisse liefert.

Noch weniger brauchbar ist die Flußsäuremethode von Delafontaine,[3] bei der das Thorium als Tetrafluorid aus eiskalter Lösung durch Ammonfluorid abgeschieden wird, während das Zirkon als Zirkonfluorwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Andere Trennungsmöglichkeiten sind unseres Wissens nicht bekannt, und deshalb

---

[1] Glaser, Ch. Ztg. *20* (1896), 612.

[2] Hintz und Weber, Z. f. anal. Ch. *36* (1897), 27; Droßbach, Z. f. angew Ch. *14* (1901), 655; Benz, Z. f. angew. Ch. *15* (1902), 297.

[3] Delafontaine, Ch. News *75* (1897), 229.

suchten wir auf Grund von günstig ausgefallenen Vorversuchen eine einwandfreie Trennung des Thors vom Zirkon mit Hilfe von Natriumarsenat zu erzielen.

1. Qualitative Versuche.

Aus einer neutralen oder schwach sauren Thoriumsalzlösung fällt Arsenation in der Kälte einen weißen, flockigen Niederschlag,[1] in der Siedehitze fällt dieser Niederschlag sofort krystallinisch und leicht filtrierbar aus, im Überschuß des Fällungsmittels ist er unlöslich, Wasserstoffsuperoxyd und Weinsäure verhindern die Fällung nicht. Barbieri[2] hat sich mit der Untersuchung der aus Thorionlösung durch Arsenation entstehenden Stoffe schon zum Teil befaßt und stellte fest, daß diese Niederschläge je nach den Fällungsbedingungen verschieden zusammengesetzt sind. Der aus heißen Lösungen gefällte Niederschlag ist ein saures Thoriumarsenat von der Zusammensetzung $Th(HAsO_4)_2$ mit 4 bis 6 Molekülen Krystallwasser. Wird die Fällung mit unzureichenden Mengen an Arsenation durchgeführt, so entstehen Gemische basischer Salze, die stets amorphen Charakter aufweisen.

Fernere Versuche ließen uns erkennen, daß die Löslichkeit des so erhaltenen Thoriumarsenats in Salpetersäure von bestimmter Konzentration eine genügende ist, um so eine Trennung vom Zirkon, dessen Arsenat praktisch unlöslich ist, zu ermöglichen. Um nun die untere Löslichkeitsgrenze feststellen zu können, wurde das saure Thoriumarsenat auf präparativem Wege hergestellt und mit diesem Löslichkeitsversuche angestellt.

Es wurde eine gesättigte Lösung von je 2 *g* Thoriumarsenat $Th(HAsO_4)_2 . 6\,H_2O$ in Salpetersäure bestimmter Normalität im Thermostaten bei 20 und 80° hergestellt, und der Gehalt an Thoriumarsenat dadurch bestimmt, daß man dieses zuerst durch

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Angewendet HNO_3 Normalität	In 20 *cm*³ Lösung gefunden ThO_2 bei	
		20°	80°
1	0·51	0·0096	0·0321
2	0·64	0·0283	0·0936
3	0·85	0·0566	0·1277
4	1·03	0·1132	0·1669
5	**1·13**	**0·1674**	**0·1676**
6	1·72	0·1682	0·1681
7	2·60	0·1679	0·1678

[1] Bergelius, Pogg. A. *16* (1825), 412.

[2] Barbieri, Atti dei Linc. Rend. (5) *19* (1910), 643.

Ammoniak fällte, filtrierte, heiß auswusch, auf dem Filter in Salzsäure 1 : 1 löste, in dieser Lösung das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällte und im Filtrat das Thorium mit Ammoniak bestimmte.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß vollständige Lösung in der Kälte einer Normalität von 1·13 entspricht, während bei 80° diese fast mit einer Salpetersäure von 1·03 erzielt wird.

Diese Löslichkeitsbestimmungen setzen das Vorhandensein der definierten Phase $Th(HAsO_4)_2 . 6\,H_2O$ voraus, nun hängt aber, wie wir uns des öfteren überzeugt haben, die Zusammensetzung des Niederschlages auch ab von der Menge des angewendeten Fällungsmittels. Wendet man mehr von letzterem an, so sind die so erhaltenen Niederschläge dann basischer und leichter löslich.[1] Aus diesem Grunde ist es von Wichtigkeit, daß bei der Trennung des Zirkons vom Thorium ein möglichst geringer Überschuß an Arsenation zur Anwendung komme.

Vergleichen wir nun die Löslichkeit des sauren Thoriumarsenats mit der durch Versuche ermittelten höchst anwendbaren Azidität, die noch eine quantitative Fällung des Zirkoniums ermöglicht, so kommen wir zu dem Schlusse, daß bei einer Normalität von 1·13, die angenähert einer verdünnten Salpetersäure 1:3 (1 Vol. HNO_3, $D = 1{\cdot}40$ und 3 Vol. H_2O) entspricht, eine Trennung der beiden Elemente möglich ist. Steigert man die Azidität der zu fällenden Lösung, dann werden die Ergebnisse für Zirkon zu niedrig, läßt man dieselbe aber unter 1·03 sinken, dann fallen die Zirkonwerte zu hoch aus. Wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergeben wird, ist es nicht schwer, bei angenäherter Einhaltung dieser Bedingungen zu einer brauchbaren Trennung zu gelangen.

2. Quantitative Versuche zur Trennung.

Zur quantitativen Prüfung der Trennungsmöglichkeit der beiden Elemente Zirkon und Thorium kommen auf Grund des Gesagten nur die Aziditäten der Reihen 4, 5 und 6 der Tabelle 3 in Betracht und es wurde deshalb eine größere Anzahl von derartigen Versuchen ausgeführt, um auf empirischem Wege die günstigste Konzentration der Salpetersäure mit Sicherheit feststellen zu können.

Arbeitsvorschrift:

Der durch Ammoniak aus einem Gemisch der Zirkon- und Thoriumionlösung erhaltene Niederschlag wurde auf dem Filter in Salpetersäure der bestimmten Konzentration gelöst, das Filter mit derselben Salpetersäure gut gewaschen, die klare Lösung zum Sieden erhitzt und tropfenweise so lange Dinatriumarsenatlösung zugesetzt, als noch das Ausfallen eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Dann wurde filtriert, zuerst mit Salpetersäure der gegebenen Konzentration und dann mit heißem Wasser säurefrei ausgewaschen. Im Filtrat wurde das Thorium durch

[1] Möglicherweise spielt auch hier der kleinere oder größere Gehalt an Hafnium eine bestimmte Rolle.

doppelte Fällung (der erste Niederschlag ist immer noch arsenhaltig) mit Ammoniak niedergeschlagen und als ThO_2 zur Wägung gebracht.

Der Zirkonylarsenatniederschlag wurde zur Bestimmung des Zirkons als ZrO_2 so, wie auf p. 326 ausführlich angegeben ist, behandelt.

a) Versuche mit norm. 1·03-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 4 Vol. H_2O).

Tabelle 4.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0968	0·0943	0·0971	+ 0·3	0·0939	— 0·4
0·0968	0·0943	0·0974	+ 0·6	0·0935	— 0·8
0·0968	0·0943	0·0970	+ 0·2	0·0942	— 0·1
0·0968	0·0943	0·0970	— 0·1	0·0946	+ 0·3
0·0968	0·0943	0·0969	+ 0·1	0·0938	— 0·5
0·0968	0·0943	0·0970	+ 0·2	0·0943	± 0·0

Die Ergebnisse für ZrO_2 sind etwas zu hoch, jene für ThO_2 zu niedrig, der Fehler für ZrO_2 beträgt im Höchstmaß + 0·85%, im Mindestmaß + 0·1%; der größte Fehler für ThO_2 ist — 0·85%, der kleinste ± 0·0%.

b) Versuche mit norm. 1·13-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 3 Vol. H_2O).

Tabelle 5.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0484	0·04715	0·0483	— 0·1	0·0470	— 0·15
0·0484	0·04715	0·0480	— 0·4	0·0472	+ 0·05
0·0484	0·04715	0·0481	— 0·3	0·0468	— 0·35
0·0484	0·04715	0·0485	+ 0·1	0·0470	— 0·15
0·0484	0·04715	0·0482	— 0·2	0·0471	— 0·05
0·0484	0·04715	0·0484	± 0·0	0·0470	— 0·15

Hier entsprechen die Ergebnisse innerhalb der analytischen Fehlergrenzen dem wahren Gehalt der Lösungen an Zirkon und Thorium. Auf Grund der weiteren 12 Analysen wurde der Durchschnittsfehler mit + 0·2% ZrO_2 und jener für Thorium mit — 0·1% ermittelt.

c) Versuche mit norm. 1·72-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 2 Vol. H_2O).

Tabelle 6.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0968	0·0943	0·0950	— 1·8	0·0969	+ 1·6
0·0968	0·0943	0·0957	— 1·1	0·0957	+ 1·4
0·0968	0·0943	0·0962	— 0·6	0·0950	+ 0·7
0·0968	0·0943	0·0953	— 1·5	0·0953	+ 1·0
0·0968	0·0943	0·0959	— 0·9	0·0956	+ 1·3
0·0968	0·0943	0·0951	— 1·7	0·0971	+ 1·8

Wie sich schon aus den Vorversuchen ergab, ist hier die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen bereits zu hoch, die Werte für ZrO_2 fallen wegen der Löslichkeit des Zirkonylarsenats in einer so starken Salpetersäure zu niedrig aus.

Die Untersuchungen zeigen demnach, daß die Trennung des Zirkons vom Thorium mit Hilfe von Natriumarsenat an eine Azidität von 1·13 norm. HNO_3, nur in relativ engen Grenzen schwankend, gebunden ist.

In der Tabelle 7 sind noch einige Analysenbeispiele wiedergegeben, die sich auf Lösungen von extremen Zirkon- und Thoriumgehalten beziehen, auch hier gibt das Verfahren gute Ergebnisse.

Tabelle 7.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·1452	0·0157	0·1450	— 0·2	0·0155	— 0·2
0·1452	0·0157	0·1451	— 0·1	0·0158	+ 0·1
0·1452	0·2355	0·1451	— 0·1	0·2353	— 0·2
0·1452	0·2355	0·1453	+ 0·1	0·2351	— 0·4
0·0145	0·1570	0·0143	— 0·2	0·1568	— 0·2
0·0145	0·1570	0·0146	+ 0·1	0·1566	— 0·4

Arbeitsvorschrift:

Die das Zirkon und Thorium enthaltende Lösung wird mit Ammoniak in der Wärme gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und vollständig mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann löst man den Hydroxydniederschlag in Salpetersäure 1 : 3 (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 3 Vol. H_2O) vom Filter und wäscht mit

dieser Salpetersäure sorgfältig nach. Das Volumen der zu fällenden Lösung betrage 100 bis 120 cm^3, wenn nicht mehr wie 0·2 g der beiden Erden vorhanden sind. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Dinatriumarsenatlösung (20 g Salz in 100 cm^3 H_2O) versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man läßt noch aufkochen und filtriert heiß durch ein dünnes Filter. Das Waschen des Niederschlages wird mit Salpetersäure 1 : 3 drei- bis viermal besorgt, zuletzt mit heißem Wasser fortgesetzt, bis im Waschwasser kein H-Ion mehr nachweisbar ist. Das Thorium im Filtrate wird durch Ammoniak niedergeschlagen, das Thoriumhydroxyd erst durch Dekantation im Becherglase, dann auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, hierauf der Niederschlag in Salzsäure (1 : 1) gelöst, das Filter mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und die Arsensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Nach Filtration und gutem Auswaschen des Arsensulfidniederschlages wird das Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, das Thorium mit Ammoniak gefällt und durch Glühen im Platintiegel in ThO_2 übergeführt.

Das Zirkonylarsenat wird nach dem Auswaschen in einen Porzellantiegel gebracht und samt dem Filter schwach geglüht. Nach dem Erkalten bringt man den Glührückstand mittels eines Haarpinsels quantitativ in einen Destillierkolben, löst in möglichst wenig Schwefelsäure, fügt Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel zu und destilliert nach Zugabe von 2 g Natriumbromid im Luftstrome, wie auf p. 4 ausführlich beschrieben wurde, das Arsentrichlorid ab. Die nach der Arsendestillation im Kolben verbliebene Lösung wird nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Ammoniak gefällt, das Zirkonhydroxyd sorgfältig gewaschen, auf dem Filter in Salzsäure 1 : 1 gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Durch Glühen im Platintiegel wird das ZrO_2 erhalten und als solches gewogen.

Anmerkung: Will man den Analysengang abkürzen, so verzichtet man auf den Aufschluß des Zirkonylarsenats und bestimmt in einer besonderen Probe die Summe $ZrO_2(+HfO_2)$ und ThO_2. Nach Abzug der gefundenen Menge ThO_2 erhält man dann das $ZrO_2(+HfO_2)$. Eine weitere Vereinfachung ist auch bei der Bestimmung des Thoriums dann möglich, wenn dieses nur in geringen Mengen vorhanden ist. Dann gelingt es durch doppelte Fällung mit Ammoniak die Arsensäure vollkommen zu entfernen und erspart ihre Abscheidung durch Schwefelwasserstoff.

IV. Theoretische Bemerkungen.

Wenn nunmehr die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vom theoretischen Standpunkte betrachtet werden, so ergibt sich, daß die Trennung der Elemente Titan, Zirkon (Hafnium), Cer und Thor durch den chemischen Charakter dieser Metalle bedingt ist. Das Titan, als das schwächste elektropositive Element dieser Reihe, ist nicht imstande Arsenate von bestimmter Zusammensetzung zu bilden und es zeigt sich in Gegenwart von Arsenation sofort der Einfluß der Hydrolyse. Eine noch wesentliche Verstärkung nach der elektronegativen Richtung hin wird durch die Überführung in Pertitansäure mittels Wasserstoffperoxyd erzielt und es kommt so zur Bildung einer löslichen Verbindung von Pertitansäure mit Arsenation. Beim Zirkon wirkt die Zirkonylgruppe bereits als stärkeres Kation, was sich auch in der Existenz des beständigen Zirkonylarsenats äußert. Das Cer in seiner vierwertigen Form schließt sich in seinem Verhalten sehr an das Zirkon an, und es ist die Löslichkeit der beiden Arsenate eine ziemlich gleich große. Hier kommt einer Trennung der beiden Elemente zustatten, daß man das Ceriion leicht in das Ceroion verwandeln kann, und daß letzteres kein

unlösliches Arsenat bildet. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Zirkon-Thorium-Trennung. Das Thorium ist schon ein ausgesprochen positives Element, was sich auch daraus ergibt, daß es Salze aller Art bildet, denen das vierwertige $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion zugrunde liegt. Immerhin ist es noch ein schwaches Ion, das die Neigung zur Hydrolyse zuweilen deutlich zeigt. Der stärkere positive Charakter gegenüber dem Zirkon ist schon so bedeutend, daß es zur Grundlage einer Trennung herangezogen werden kann. Diese Eigenschaft kommt z. B. im Verhalten gegenüber Flußsäure sehr deutlich zum Ausdruck. Die Trennung der beiden Metalle mittels Arsenation wird durch die Löslichkeit des Thoriumarsenats in Salpetersäure bewirkt, in welcher das Zirkonylarsenat unlöslich ist.

IV. Theoretische Bemerkungen.

Wenn nunmehr die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vom theoretischen Standpunkte betrachtet werden, so ergibt sich, daß die Trennung der Elemente Titan, Zirkon (Hafnium), Cer und Thor durch den chemischen Charakter dieser Metalle bedingt ist. Das Titan, als das schwächste elektropositive Element dieser Reihe, ist nicht imstande Arsenate von bestimmter Zusammensetzung zu bilden und es zeigt sich in Gegenwart von Arsenation sofort der Einfluß der Hydrolyse. Eine noch wesentliche Verstärkung nach der elektronegativen Richtung hin wird durch die Überführung in Pertitansäure mittels Wasserstoffperoxyd erzielt und es kommt so zur Bildung einer löslichen Verbindung von Pertitansäure mit Arsenation. Beim Zirkon wirkt die Zirkonylgruppe bereits als stärkeres Kation, was sich auch in der Existenz des beständigen Zirkonylarsenats äußert. Das Cer in seiner vierwertigen Form schließt sich in seinem Verhalten sehr an das Zirkon an, und es ist die Löslichkeit der beiden Arsenate eine ziemlich gleich große. Hier kommt einer Trennung der beiden Elemente zustatten, daß man das Cerion leicht in das Ceroion verwandeln kann, und daß letzteres kein

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

VII. Mitteilung

Die Elektrolyse von Ag-Pb-Legierungen

Von

Robert Kremann und Otto Benda

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924)

Mittels der in der vorigen VI. Mitteilung beschriebenen Methode wurde das Eintreten eines Elektrolyseneffektes und dessen Abhängigkeit von Stromdichte und Rohrlänge bei einer etwa 50% Ag und 50% Pb enthaltenden Legierung studiert. Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der reinen Metalle hergestellt.

Die Elektrolyse wurde auch hier in den in der vorigen Mitteilung beschriebenen, aus Schamotte gefertigten Kapillaren von 20 und 30 *cm* Länge mit 1·55 *mm* lichtem Durchmesser ausgeführt. Die Erhitzung der Kapillaren erfolgte in dem gleichfalls in der vorigen Mitteilung beschriebenen elektrischen Widerstandsofen mit Umwandler aus gekörnter Kohle, und zwar auf rund 1000° C., also genügend hoch über dem Schmelzpunkt. Als Elektroden dienten Eisendrähte; Eisen legiert sich bei der Versuchstemperatur weder mit Blei noch mit Silber. Der Gang der Versuche war kurz etwa der folgende: Auf den Kopf der im Elektroofen auf rund 1000° C. erhitzten Kapillare wurde der auf starke Rotglut gebrachte Gußtrichter dicht (durch Aufstreuen von Magnesia) aufgesetzt, in denselben die geschmolzene Legierung eingegossen, welche in die Kapillare einfloß und einen homogenen Faden bildete. Dann wurden auf die Köpfe der gefüllten Kapillare durchbohrte Kohlerollen aufgesetzt und durch dieselben die Elektroden eingeführt. Die glühenden Kohlerollen schützten die Legierung und den am meisten gefährdeten Teil der Elektrode, d. i. den, wo dieselbe in die heiße Kapillare taucht, vor Oxydation, beziehungsweise Abbrennen. Sodann wurde der Elektrolysierstrom eingeschaltet. Nach drei bis vier Stunden wurde der Versuch anfangs auf die Weise zu Ende geführt, daß unter Stromdurchfluß langsam erkalten gelassen wurde. Da sich die Legierung aber beim Erkalten zusammenzieht, kann es hiebei zur Bildung von gefährlichen Querschnittsverkleinerungen oder gar Hohlräumen kommen, was bei den erforderlichen hohen Stromdichten leicht zum Durchbrennen des Fadens und zu Lichtbögen im Rohr führen kann.

Um dies zu vermeiden, wurde noch vor dem vollständigen Erkalten der Strom unterbrochen, das Rohr sofort aus dem Ofen gehoben und durch einen kräftigen Luftstrom rasch abgekühlt.

Im erkalteten Rohr wurde nun in bekannter Weise durch Analyse die Zusammensetzung des Metallfadens stückweise ermittelt, zu welchem Zwecke die Kapillare zerschlagen, die Metallseele herausgelöst, blankgeputzt und in gegen die Enden an Länge abnehmende Stücke geschnitten wurde. In jedem dieser Teile wurde der Prozentgehalt an Ag durch Titration nach der Methode von Volhard bestimmt.

Es wurde die gewogene Legierung in halogenfreier HNO_3 (spez. Gew. 1·2) gelöst, bis zur Zerstörung der salpetrigen Säure gekocht, aus den Lösungskolben in eine Stöpselflasche gespült, 2 bis 3 cm^3 halogenfreie Eisenammoniumalaunlösung hinzugefügt, auf 50 bis 100 cm^3 mit Wasser verdünnt und mit n/10-Rhodanammonlösung[1] bis zur dauernden Rosafärbung titriert.

Tabelle I.

Versuch	Stromstärke	Stromdichte	Rohrlänge in Zentimeter	Rohrquerschnitt	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Temperatur	Erkaltet	Effekt in Prozent Ag	Anmerkung
1	10	5·3	30	1·884 mm^2	4	1000 bis 1040° C.	rasch	2·02	
2	15	8·0	30		4		normal	2·91	
3	20	10·3	30		4		rasch	3·59	
4	25	13·2	30		3		»	4·57	
5	25	13·2	30		3		normal	4·9	
6	9	4·77	20		4		»	1·8	
7	12·5	6·6	20		4		rasch	2·40	
9	20	10·3	20		4	1040° C.	rasch	3·34	
11	25	13·2	20		4	1040° C.	rasch	4·16	

Die Bedingungen für die einzelnen Versuche sind in Tabelle I, die einzelnen Versuche in Tabelle II wiedergegeben. Die schrittweise Änderung der Zusammensetzung des Metallfadens unter dem Einfluß der Elektrolyse ist für die einzelnen Versuche in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht, wobei als Abszissen in ununterbrochener Reihenfolge die Einwagen an Legierung und über der Mitte jeden Stückes als Ordinaten die zugehörigen Prozentgehalte an Ag aufgetragen wurden.

[1] Der Titer der Rhodanlösung wurde durch Stellen gegen eine durch Auflösen von chemisch reinem Ag hergestellte Ag-Lösung bestimmt.

Tabelle II.

	Einwage	0·4621	0·4299	0·6400	0·6911	0·5002	0·8898	0·5219	0·5650	0·4051	0·4712	0·3118
Rohr-	cm^3 N_2H_4CNS-Lösung	12·1	11·56	16·78	18·31	13·28	—	14·05	15·28	11·03	12·62	8·34
Nr. 1	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663										
	% Ag	51·5	52·82	51·51	52·1	52·2	—	53·0	53·1	53·52	52·7	52·6
	Einwage	0·39	0·3593	0·5137	0·575	0·6738	1·0125	0·6128	0·4643	0·5038	0·4683	0·384
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	10·95	10·35	14·5	15·7	17·7		17·0	13·0	14·2	13·48	10·7
Nr. 2	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663										
	% Ag	55·21	56·64	55·11	53·69	51·65	—	54·55	55·05	55·42	56·60	54·79
	Einwage	0·4415	0·6395	0·6641	0·621	0·9459	0·6214	0·5758	0·5000	0·443	0·3385	
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	11·38	16·89	17·4	16·55		17·0	15·82	13·8	11·92	9·15	
Nr. 3	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663										
	% Ag	50·68	51·93	51·52	52·4		53·79	54·02	54·27	52·91	53·15	
	Einwage	0·4067	0·4013	0·4925	0·4510	1·2625	0·6109	0·6054	0·5583	0·5085	0·4092	0·3432
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	10·65	10·65	13·13	12·15	—	17·0	16·75	15·7	14·5	11·6	9·7
Nr. 4	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663										
	% Ag	51·5	52·2	52·4	52·97	—	54·7	54·4	55·3	56·1	55·74	55·57
	Einwage	0·362	0·6033	0·5316	0·6232	1·9002	0·3942	0·4655	0·6460	0·5395		
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	9·7	16·2	15·3	—	—	11·5	13·75	18·5	15·8		
Nr. 5	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663										
	% Ag	52·69	52·80	56·59	—	—	57·36	58·08	56·31	57·59		
	Einwage	0·2990	0·4000	0·3542	0·5461	0·2817	0·3200	0·371	0·4528	0·3423	0·378	0·2873	0·3512
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	8·3	11·7	10·07		8·05	9·14	10·06	12·8	10·0	11·1	8·4	10·27
Nr. 6	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·01711											
	% Ag	47·5	50·05	48·63	—	48·9	48·87	48·89	48·37	49·99	50·25	50·03	50·03
	Einwage	0·3641	0·3120	0·6002	0·4509	0·3791	0·4015	0·6089	0·5553	0·4321	0·3244		
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	10·78	9·34	17·75	13·54	11·40	—	18·57	17·10	13·3	9·76		
Nr. 7	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·01711											
	% Ag	50·4	51·25	50·6	51·4	51·45	—	52·2	52·7	52·8	51·5		
	Einwage	0·2342	0·6005	0·5173	0·6020	0·6589	—	0·6627	0·5027	0·3843	0·3958		
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	7·3	18·6	16·2	19·12	21·8	—	22·07	16·65	12·7	13·0		
Nr. 9	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·01711											
	% Ag	53·33	53·0	53·58	54·34	56·61	—	56·98	56·67	56·54	56·2		
	Einwage	0·2265	0·2772	0·4176	0·4578	0·6083	0·4642	0·4210	0·2573	0·2745			
Rohr-	cm^3 NH_4CNS-Lösung	6·22	7·65	11·85	12·95	17·00	13·2	12·05	7·28	8·12			
Nr. 11	1 cm^3 entspricht Gramm Ag	0·019663											
	% Ag	54·0	54·26	55·80	55·63	54·95	55·91	56·28	55·63	58·16			

Die auffallenden, bei allen Kurven an den Enden des Fadens anzutreffenden »Haken« dürften von Saigerungserscheinungen herrühren. Wir müssen uns vorstellen, daß sich beim Abkühlen der Legierung an den Wänden der Kapillare Silberkrystalle ansetzen, während sich die mit sinkender Temperatur fortwährend an Silber verarmende Mutterlauge nach den Stellen der Abkühlung (infolge der hiebei eintretenden Kontraktion) zurückzieht. Zieht nun an einem Ende die Mutterlauge fort, so finden wir hier einen zu hohen Silbergehalt, während an der zuletzt erkalteten Stelle, wo das Eutektikum erstarrt, ein zu niedriger Silbergehalt verbleibt.

Vor allem sehen wir aus den Versuchen, daß bei der Elektrolyse ein Effekt in dem Sinne eintritt, daß sich die Konzentration des Silbers zur Kathode, die des Bleies zur Anode verschiebt. Dies

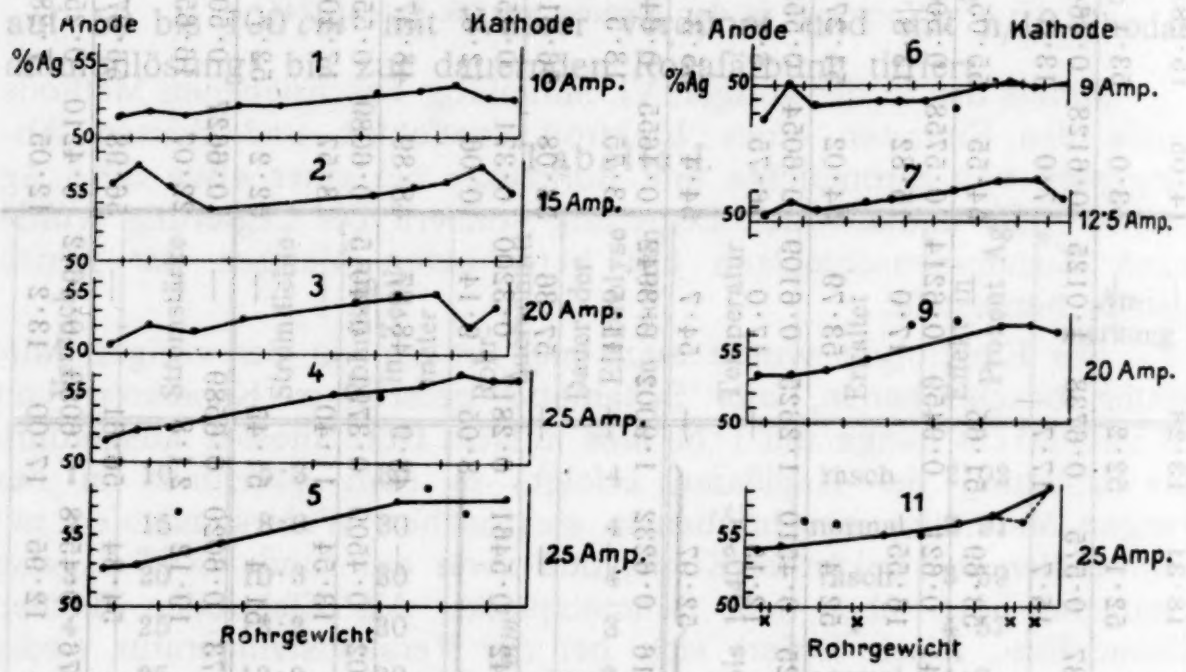


Fig. 1.

steht mit der bisher fast immer beobachteten Tatsache im besten Einklang, daß das besser leitende Metall, das die höhere Leitungskapazität besitzt, zur Kathode wandert. Es beträgt die Leitungskapazität von Ag 1·4, die von Pb 0·45.

Die Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von Stromdichte und Rohrlänge läßt sich an Hand der Fig. 2, in der als Ordinatus die Elektrolyseneffekte in Prozent Ag, als Abszissen die Stromdichten in Amp./mm^2 eingezeichnet sind, leicht übersehen. Die den Versuchen mit 20 *cm* langen Röhren entsprechenden Wertepaare sind mit ×, die 30 *cm* langen Röhren entsprechenden Wertepaare mit ○ bezeichnet.

Wir sehen, daß die Versuchsergebnisse mit beiden Rohrlängen praktisch innerhalb der Fehlergrenze in die gleiche Kurve fallen. Wir dürfen also schließen, daß im untersuchten Längenbereich die Grenzlänge bereits erreicht war. Zum zweiten sehen wir, daß mit steigender Stromdichte der Elektrolyseneffekt ansteigt und bei der

höchsten verwendeten Stromdichte der maximale Effekt jedenfalls noch nicht erreicht war. Die Effekte sind ähnlich wie bei den Cu-Al-Legierungen relativ klein im Vergleich zu den Versuchen mit tiefer schmelzenden Legierungen, d. h. abgesehen von der Individualität des Legierungspaares bedarf es bei höheren Temperaturen erheblich größerer Stromdichten, um die gleichen Effekte zu erzielen.

Dies scheint kein Widerspruch mit den früheren Versuchen mit Pb-Bi-Legierungen (siehe II. Mitteilung dieser Folge), bei denen festgestellt wurde, daß im Temperaturbereich von 200 bis 400° C. ein praktischer Temperatureinfluß auf die Elektrolyseneffekte nicht beobachtet wurde. Die Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse wird bedingt durch zwei inverse Einflüsse, die den erreichten Effekt bestimmen: den eine Konzentrationsverschiebung bedingenden Einfluß des Potentialgefälles und den entgegengesetzt wirkenden Einfluß der Diffusion, die den Konzentrationsunterschied auszugleichen strebt. Mit steigender Temperatur wird natürlich der Einfluß der Diffusion größer, steigende Temperatur muß also aus diesem Grunde den Elektrolyseneffekt herabmindern. Wenn wir nun annehmen, daß die Konzentrationsverschiebung unter dem Einflusse des Potentialgefälles infolge erhöhter Elektronenbeweglichkeit mit steigender Temperatur für sich betrachtet ansteigt, kann man sich ganz gut vorstellen, daß zunächst bei tiefen Temperaturen beide inversen Einflüsse sich nahezu kompensieren, so daß der Elektrolyseneffekt praktisch unabhängig von der Temperatur erscheint; erst bei höheren Temperaturen überwiegt der Einfluß der Rückdiffusion, wodurch der Elektrolyseneffekt kleiner wird.

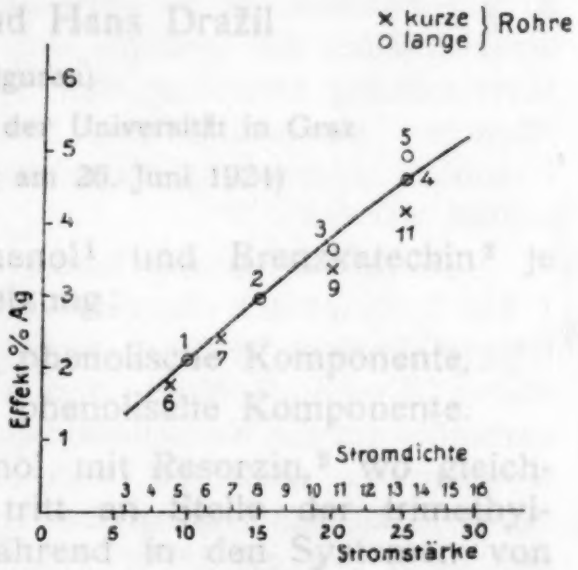


Fig. 2.

Dies würde somit erklären, weshalb man bei hochschmelzenden Legierungen in der Regel zu viel höheren Stromdichten greifen muß, um nennenswerte Elektrolyseneffekte zu erreichen.

Auch hier, bei hohen Temperaturen, wird naturgemäß einer Vergrößerung des Effektes durch Stromdichtesteigerung schließlich eine maximale »Grenzstromdichte« eine Grenze ziehen.

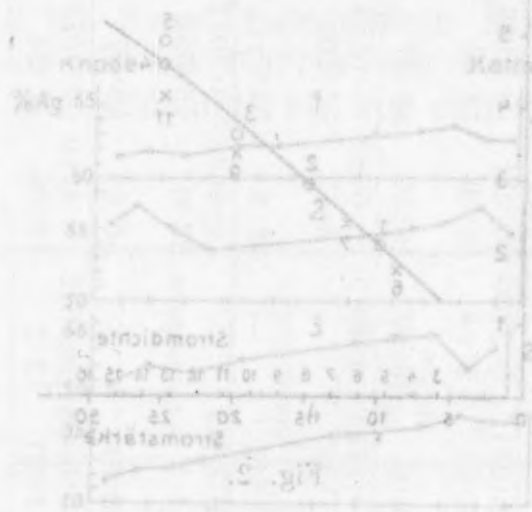


Fig. 2.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLV. Mitteilung

Die binären Zustandsdiagramme von Benzhydrol mit Phenolen und Aminen

Von

Robert Kremann und Hans Dražil

(Mit 4 Textfiguren)

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924)

Trimethylcarbinol gibt mit Phenol[1] und Brenzkatechin[2] je zwei Verbindungen der Zusammensetzung:

2-Trimethylcarbinol und 1 Mol phenolische Komponente,

1-Trimethylcarbinol und 2 Mol phenolische Komponente.

Im System von Trimethylcarbinol mit Resorzin,[2] wo gleichfalls zwei Verbindungen vorliegen, tritt an Stelle der trimethylcarbinolärmeren die äquimolare, während in den Systemen von Trimethylcarbinol mit α- und β-Naphtol, Pyrogallol,[2] *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol[3] nur mehr eine Verbindung vorliegt, und zwar vom Typus der trimethylcarbinolreicheren Verbindung, während im System 1, 2, 4-Dinitrophenol[3] als einzige Verbindung die äquimolare Verbindung vorliegt.

Man darf sagen, daß die Einführung von OH-Gruppen in schwächerem Maße, von Nitrogruppen, beziehungsweise die Anlagerung eines zweiten Benzolringes an das Phenol in stärkerem Maße den totalen Affinitätsunterschied der beiden Komponenten der oberwähnten Systeme herabmindert.

In noch stärkerem Maße kommt es zu einer Verminderung des totalen Affinitätsunterschiedes, wenn wir die drei Methylgruppen des Trimethylcarbinols durch drei elektronegativere Phenylgruppen ersetzen, also in den Systemen von:

Triphenylcarbinol mit phenolischen Komponenten.

Hier sehen wir, daß das Triphenylcarbinol mit Brenzkatechin, Hydrochinon[4] und *m*-Nitrophenol je eine Verbindung der Zusammen-

---

[1] Paterno u. Montemartini, Gazz. chim, *24*, II, 208, 1894.

[2] Kremann u. Wlk, Monatshefte für Chemie. *40*, 205, 1919.

[3] Kremann, Mauermann, Müller II u. Rösler, Monatshefte für Chemie. *43*, 321, 1922.

[4] Kremann u. Wlk, Monatshefte für Chemie. *40*, 235, 1919.

setzung 1-Triphenylcarbinol-2-Dioxybenzol,[1] beziehungsweise 2-Nitrophenol[2], mit Pyrogallol, ähnlich wie mit β-Trinitrobenzol[2] je eine solche der Zusammensetzung: 2-Triphenylcarbinol-3-Pyrogallol, beziehungsweise 3-Trinitrobenzol und mit Pikrinsäure[2] eine äquimolare Verbindung gibt, mit Phenol[1] α-, β-Naphtol,[1] *o*-, *p*-Nitophenol[2] den drei isomeren Dinitrobenzolen,[2] 1, 2, 4-Dinitrotoluol[2] und Trinitrotoluol[2] keine Verbindungen im festen Zustand, sondern nur mehr einfache Eutektika gibt.

Es schien uns nun von Interesse, systematisch die Verbindungsfähigkeit des Benzhydrols, des Diphenylcarbinols mit Phenolen zu untersuchen, da zu vermuten war, daß bezüglich des Polaritätsunterschiedes die Systeme von Diphenylcarbinol mit Phenolen eine Mittelstellung zwischen den Systemen von Trimethylcarbinol und Phenolen einerseits, den Systemen von Triphenylcarbinol und Phenolen andrerseits einnehmen, und zwar näher den letzteren stehen würden.

Diese Vermutung konnte auf Grund unserer in den Figuren 1 bis 3 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zwar in gewisser Hinsicht bestätigt werden. Andrerseits aber ist eine besonders starke Empfindlichkeit der Verbindungsfähigkeit des Diphenylcarbinols auf die Konstitutionsänderungen der zweiten (phenolischen) Komponente nicht zu verkennen. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß das Diphenylcarbinol mit Phenol aller Wahrscheinlichkeit nach nur eine Verbindung gibt, und zwar einwandfrei der Zusammensetzung von

1-Benzhydrol-2-Phenol,

die also in ihrer Zusammensetzung mit der trimethylcarbinolärmeren Verbindung im System Trimethylcarbinol-Phenol korrespondiert, während im System Triphenylcarbinol-Phenol keine Verbindung im festen Zustande zur Abscheidung kommt.[3]

In den Systemen mit α- und β-Naphtol macht sich gleichfalls einerseits die geringe Neigung des Benzhydrols zur Bildung von Verbindungen, als sie das Trimethylcarbinol zeigt, bemerkbar, sowie andrerseits die in dieser Mitteilungsfolge oft betonte geringere Einzelaffinität des α-Naphtols.

Im System β-Naphtol-Diphenylcarbinol (Benzhydrol) liegt eine Verbindung der Zusammensetzung 2-β-Naphtol-3-Diphenylcarbinol vor, während 1 Mol β-Naphtol 2 Mol Trimethylcarbinol, Triphenylcarbinol aber nicht mehr soweit zu binden vermag, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustand kommt.

---

[1] Kremann u. Wlk, Monatshefte für Chemie, *40*, 235, 1919.

[2] Kremann, Mauermann, Müller II u. Rösler, Monatshefte für Chemie. *43*, 321, 1922.

[3] Schmidlin und Lang, Ber. *45*, 899, 1912, haben aus ihrem Zustandsdiagramm noch die sich durch einen Umwandlungspunkt gekennzeichnete äquimolare Verbindung ersehen. Wie im experimentellen Teil ausgeführt, möchten wir uns dieser Deutung nicht anschließen.

α-Naphtol hingegen, infolge seiner geringen Einzelaffinität, gibt mit Diphenylcarbinol nur mehr ein einfaches Eutektikum, ebenso wie mit Triphenylcarbinol.

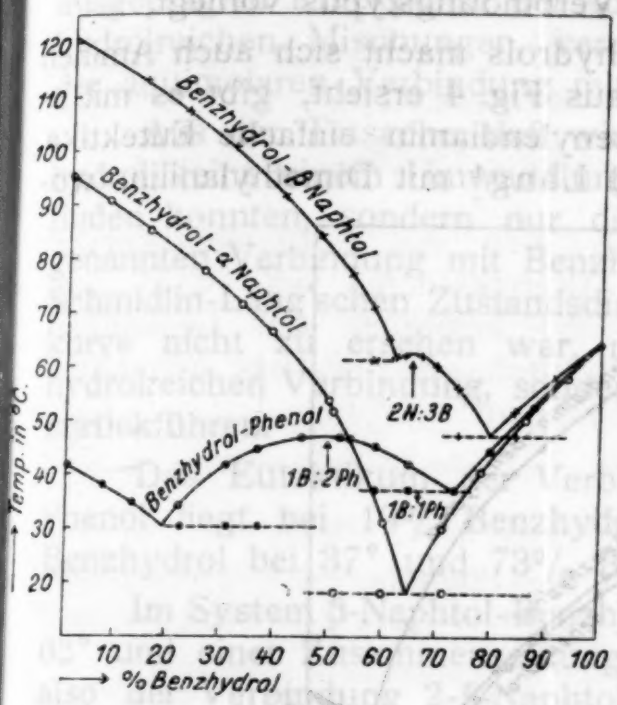


Fig. 1.

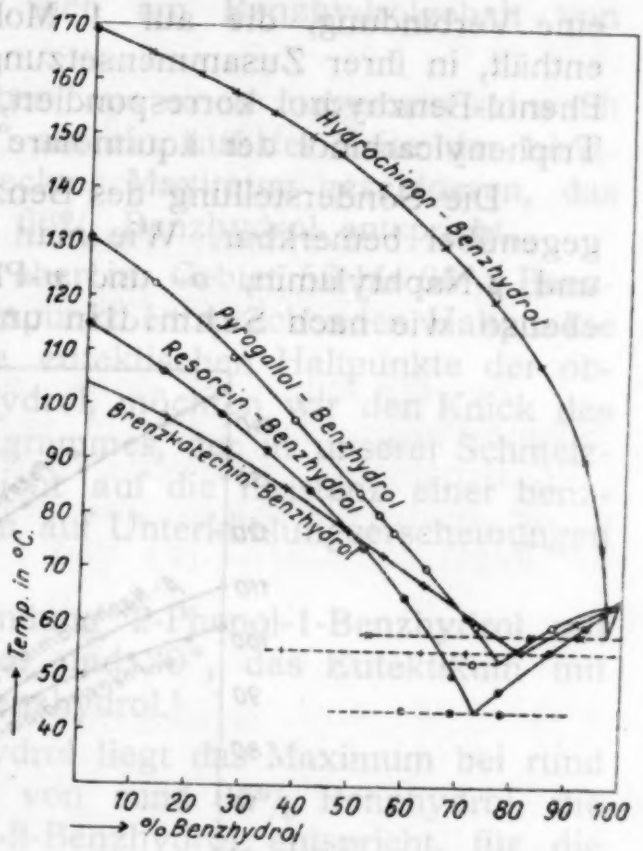


Fig. 2.

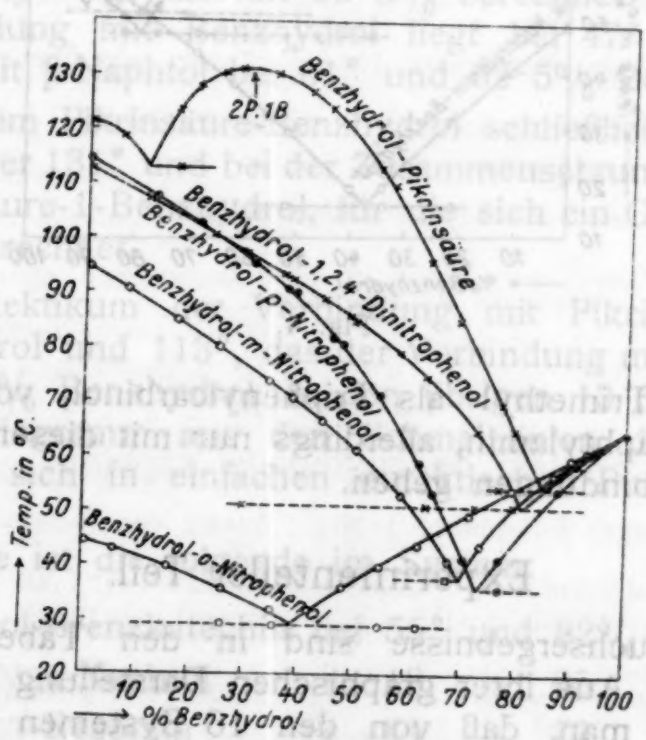


Fig. 3

Von der Mittelstellung weicht Benzhydrol den mehrwertigen Phenolen gegenüber ab, indem es, wie im besondern Fig. 2 zeigt, mit diesen ausschließlich einfache Eutektika gibt, obschon mit diesem sowohl Trimethyl- als Triphenylcarbinol Verbindungen im festen Zustande geben.

Ebenso geben mit Benzhydrol sämmtliche Mononitrophenole und auch das 1, 2, 4-Dinitrophenol einfache Eutektika (vgl. Fig. 3).

Erst die hochaffine Pikrinsäure gibt wieder mit Benzhydrol eine Verbindung, die auf 1 Mol Benzhydrol 2 Mol Pikrinsäure enthält, in ihrer Zusammensetzung mit der Verbindung im System Phenol-Benzhydrol korrespondiert, wogegen im System Pikrinsäure-Triphenylcarbinol der äquimolare Verbindungstypus vorliegt.

Die Sonderstellung des Benzhydrols macht sich auch Aminen gegenüber bemerkbar. Wie man aus Fig. 4 ersieht, gibt es mit α- und β-Naphtylamin, *o*- und *p*-Phenylendiamin einfache Eutektika, ebenso wie nach Schmidlin und Lang[1] mit Dimethylanilin, wo-

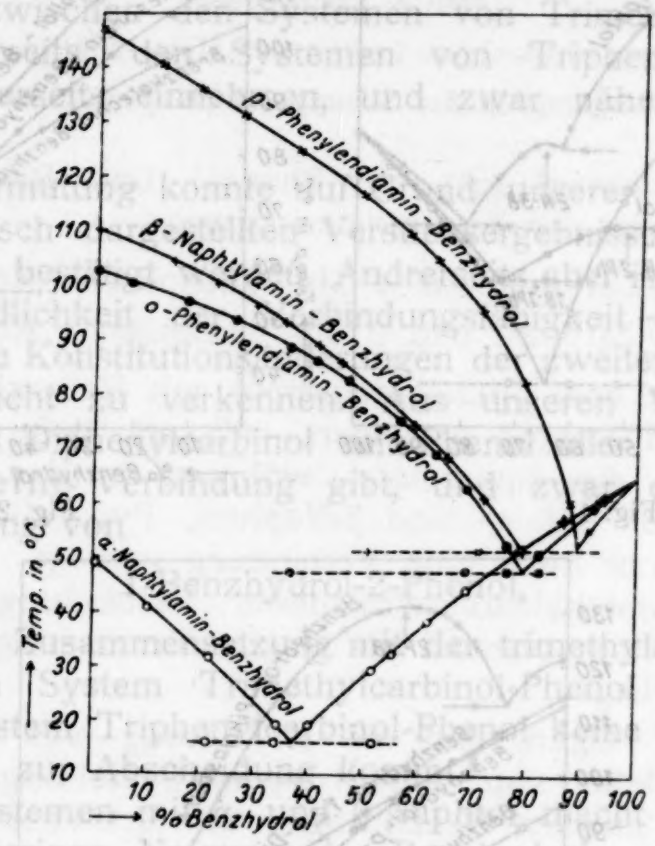


Fig. 4.

gegen sowohl Trimethyl- als Triphenylcarbinol, von den Aminen mit α- und β-Naphtylamin, allerdings nur mit diesen, mehrere stark dissoziierte Verbindungen geben.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis XVI wiedergegeben. Aus ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 1 bis 4 ersieht man, daß von den 16 Systemen nur drei neben den Schmelzlinien der Komponenten, je einen dritten, primärer Krystallisation einer Verbindung entsprechenden Ast des Zustandsdiagrammes aufweisen, der in allen drei Fällen durch ein Maximum verläuft.

[1] Ber. *45*, 899, 1912.

Das Maximum liegt im System Benzhydrol-Phenol bei 47·3° und rund 50%. Es entspricht in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm von Schmidlin und Lang der Verbindung von 1-Benzhydrol-2-Phenol, für das sich ein Benzhydrolgehalt von 49·5% berechnet.

Schmidlin und Lang haben aus einem ungemein schwach ausgeprägten Knickpunkt bei 43° auf ein, auf der Seite der benzhydrolreichen Mischungen, verdecktes Maximum geschlossen, das der äquimolaren Verbindung mit 66% Benzhydrol entspricht.

Aus der Tatsache, daß wir aber im Gebiet 50 bis 66% Benzhydrol keine einem Umwandlungspunkt entsprechenden Haltpunkte finden konnten, sondern nur die eutektischen Haltpunkte der obgenannten Verbindung mit Benzhydrol, möchten wir den Knick des Schmidlin-Lang'schen Zustandsdiagrammes, der in unserer Schmelzkurve nicht zu ersehen war, nicht auf die Existenz einer benzhydrolreichen Verbindung, sondern auf Unterkühlungserscheinungen zurückführen.

Das Eutektikum der Verbindung 2-Phenol-1-Benzhydrol mit Phenol liegt bei 19% Benzhydrol und 30°, das Eutektikum mit Benzhydrol bei 37° und 73% Benzhydrol.[1]

Im System β-Naphtol-Benzhydrol liegt das Maximum bei rund 62° und einer Zusammensetzung von rund 65% Benzhydrol, die also der Verbindung 2-β-Naphtol-3-Benzhydrol entspricht, für die sich ein Benzhydrolgehalt von 65·8% berechnet. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Benzhydrol liegt bei 47° und 80% Benzhydrol, das mit β-Naphtol bei 61° und 62·5% Benzhydrol.

Im System Pikrinsäure-Benzhydrol schließlich liegt das Maximum etwas über 131° und bei der Zusammensetzung der Verbindung von 2-Pikrinsäure-1-Benzhydrol, für die sich ein Gehalt von 28·6% Benzhydrol berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure liegt bei 11% Benzhydrol und 113°, das der Verbindung mit Benzhydrol bei 54·5° und 85% Benzhydrol. In den übrigen 13 Systemen besteht das Zustandsdiagramm aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einfachen eutektischen Punkten schneiden.

Ihre Lage ist die folgende im System:

Benzhydrol-Brenzkatechin	bei	55°	und	82%	Benzhydrol
» -α-Naphtol	»	18	»	65	»
» -Resorzin	»	44	»	73	»
» -Hydrochinon	»	58	»	97·5	»
» -Pyrogallol	»	53	»	78	»

[1] Es sei bemerkt, daß wir jeweils den beobachteten Haltpunkten das größere Gewicht beimaßen.

Benzhydrol—*o*-Nitrophenol	bei 29°	und 39%	Benzhydrol
» —*m*-Nitrophenol	» 38	» 70	»
» —*p*-Nitrophenol	» 36	» 73	»
» —1, 2, 4-Dinitrophenol	» 51	» 81	»
» —α-Naphtylamin	» 16	» 37·5	»
» —β-Naphtylamin	» 51	» 79	»
» —*o*-Phenylendiamin	» 47	» 79	»
» —*p*-Phenylendiamin	» 51	» 89	»

Zu erwähnen ist noch, daß sich die Löslichkeitskurven (Schmelzlinien) von Resorzin und Brenzkatechin bei 76·5° und 50% Benzhydrol schneiden, daß also bezüglich der Löslichkeit dieser beiden Isomeren und Benzhydrol ein Fall der Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson[1] vorliegt.

Tabelle I.

System Benzhydrol—Phenol.

a) Menge: Phenol 2·82 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol ..	0·0	7·5	13·2	22·5	30·8	36·3	44·8	51·9
Temp. der prim. Krystallisation	41·5	38	35	34[1]	41·5[1]	44[1]	46·5	46·8

b) Menge: Benzhydrol 2·15 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	87·8	80·3	73·7	64·8	58·3	54·1
Temp. der primären Krystallisation ..	64·5	52·5	44	37[3]	42·0[2]	45	46·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30°.

[2] » » » » 37°.

[3] Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle II.

System Benzhydrol—β-Naphthol.

a) Menge: β-Naphthol 1·59 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	0·0	14·9	23·1	32·3	41·1	48·5	54·0	58·5	61·9
Temp. der prim. Krystallisation .	121	113	107	100·5	91·5	84	77	71[1]	62

b) Menge: Benzhydrol 1·62 *g*. Zusatz von β-Naphthol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	100	91·6	84·4	74·0	70·0	67·5	64·0	61·2
Temp. der prim. Krystallisation.	64·5	58·5	51·5[2]	56[2]	60	62	61·5	65

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°.

[2] » » » » 47°.

[1] Journ. chem. Soc. *53*, 7283, 1883.

Tabelle III.

System Benzhydrol—α-Naphthol.

a) Menge: α-Naphthol 3·10 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	8·0	16·2	26·3	33·7	39·6	49·8
Temp. der prim. Krystallisation	95	90·5	85	77·5	71	66	53·5

b) Menge: Benzhydrol 2·99 *g*. Zusatz von α-Naphthol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	93·8	86·5	78·1	71·3	60·3	50·9
Temp. der primären Krystallisation	64·5	58	50	40·5	30[1]	31[1]	51·5[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 18°.

Tabelle IV.

System Benzhydrol—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 2·23 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	87·2	72·9	63·9	55·2
Temp. der primären Krystallisation	65	60	60[1]	71	80

b) Menge: Pyrogallol 2·32 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	12·1	27·2	38·4	51·0	57·8
Temp. der primären Krystallisation	131	122·5	109	97·5	84·2	77

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53°.

Tabelle V.

System Benzhydrol—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 2·14 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	15·0	26·4	37·3
Temp. der primären Krystallisation	103·5	98	92	85[1]

b) Menge: Benzhydrol 2·22 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	91·0	81·1	71·2	63·5	55·8	48·8
Temp. der primären Krystallisation	64·5	60·5	55[2]	61·5[1]	67[1]	72·5	77·0

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55°.

[2] Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle VI.

System Benzhydrol—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 2·03 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	10·1	18·8	25·6	33·0	40·6	46·1	53·5
Temp. der prim. Krystallisation	169	165·0	161	158	154	150	147	140

b) Menge: Benzhydrol 1·77 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	96	92·7	83·5	75	65·6
Temperatur der primären Krystallisation	64·8	75	91[1]	108[1]	120	130

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

Tabelle VII.

System Benzhydrol—Resorzin.

a) Menge: Resorzin 1·55 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	14·3	25·1	34·3	41·9	51·8
Temp. der primären Krystallisation ..	115	106	98·5	92	84·5	74

b) Menge: Benzhydrol 2·30 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	93·5	86·8	78·3	68·9	60·3
Temp. der primären Krystallisation ...	64·5	60	55·5	48[1]	51[1]	65[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0 bis 44·2°.

Tabelle VIII.

System Benzhydrol—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 2·99 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	5·9	16·0	26·1	35·0	42·1
Temp. der primären Krystallisation...	44·5	43	39·5	35·5[1]	32 0[1]	32·0

b) Menge: Benzhydrol 2·00 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	89·7	79·4	71·5	62·2	55·0	48·1
Temp. der primären Krystallisation ...	64·5	60	54	49·5	44[1]	40[1]	36

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29·0°.

Tabelle IX.

System Benzhydrol—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 2·68 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	7·5	16·4	24·5	33·4	38·2	44·0
Temp. der primären Krystallisation...	95	91	85·5	80·5	74	71	67

b) Menge: Benzhydrol 2·58 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	92·5	86·6	79·7	73·4	67·4	58·6	49·6
Temp. der primären Krystallisation .	64·5	61·5	57	51	44	41[1]	53	62

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°.

Tabelle X.

System Benzhydrol—*p*-Nitrophenol.

a) Menge: *p*-Nitrophenol 2·63 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	12·3	20·3	30·7	38·5	45·7
Temp. der primären Krystallisation ..	114·5	108	103	95	90	82

b) Menge: Benzhydrol 1·77 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol..	100	87·7	76·7	70·5	64·4	62·2	54·5	47·4	37·2
Temp. der prim. Krystallisation	64·5	54	41·8[1]	42	54	59	71·5	81	91

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°.

Tabelle XI.

System Benzhydrol—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 2·24 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	11·4	23·0	29·5	36·7	43·8	49·3
Temp. der primären Krystallisation ...	112·5	108	101	97·5[1]	93·5	89	85·5

b) Menge: Benzhydrol 1·74 *g*. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....100	91·6	79·9	72·5	63·1	57·7	
Temperatur der primären Krystallisation	63·5	59	53	65[1]	75·0[1]	79·5[1]

Gewichtsprozent Benzhydrol	49·6	43·7	37·8
Temperatur der primären Krystallisation.....	85	89	93

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.

Tabelle XII.

System Benzhydrol—Pikrinsäure.

a) Menge: Pikrinsäure 3·22 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	6·6	16·3	20·4	24·4	27·6
Temperatur der primären Krystallisation	121·5	119	124[1]	128	130·5	131

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	34·2	40·9	44·0	47·3
Temperatur der primären Krystallisation...	130	127	124	121·5

b) Menge: Benzhydrol 1·58 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....100	88·3	79·4	76·7	69·3	63·2	56·5	54·0	
Temp. der primären Krystallisation	64·5	57	65[2]	70[2]	85	96	110	113

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113°.
[2] » » » » 54·5°.

Tabelle XIII.

System Benzhydrol—β-Naphtylamin.

a) Menge: β-Naphtylamin 2·18 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	0·0	13·8	21·9	28·9	34·5	40·5	45·2	50·6
Temp. der prim. Krystallisation	110	104	100·5	96·0	93	88·8	86	81·5[1]

b) Menge: Benzhydrol 2·41 *g*. Zusatz von β-Naphtylamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....100	93·8	86·4	79·1	71·4	65·2	59·4	
Temp. der primären Krystallisation..	64·5	61	56·5	51[2]	61	68	76

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.
[2] Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle XIV.

System Benzhydrol—α-Naphtylamin.

a) Menge: α-Naphtylamin 2·47 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	10·1	21·5	33·9	39·7
Temperatur der primären Krystallisation..	49	41	31·5[1]	19[1]	19

b) Menge: Benzhydrol 2·54 *g*. Zusatz von α-Naphtylamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol....	100	93·4	86·2	77·7	68·3	61·6	55·0	51·5
Temp. der prim. Krystallisation ..	64·5	60·5	56·5	51	44	38	32·4	29·5[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°.

Tabelle XV.

System Benzhydrol—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·03 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	6·4	16·8	25·7	35·7	40·6	46·5
Temp. der primären Krystallisation .	102·5	100·5	97	93·5	88·5[1]	86	82·5

b) Menge: Benzhydrol 2·09 *g*. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	92·1	82·0	76	68·6	62·8	56·2
Temp. der primären Krystallisation ..	64·5	59	50[1]	52[1]	62·5	69	74·8

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47°.

Tabelle XVI.

System Benzhydrol—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Benzhydrol 1·79 *g*. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol..	100	90·9	87·7	79·3	70·8	62·4	57·2	48·3
Temp. der prim. Krystallisation	64·5	55	60	81·5[1]	95[1]	104·5	109·5	116·5

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·78 *g*. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	10·8	18·4	26·4	36·7
Temperatur der primären Krystallisation..	147	140	136	131·5	124·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLVII. Mitteilung

Die binären Zustandsdiagramme von Säuren, beziehungsweise Estern und Phenolen

Von

Robert Kremann, Eduard Zechner und Hans Dražil

(Mit 7 Textfiguren)

Aus dem physikal.-chem. Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

Die Komponenten der Systeme von Säuren, beziehungsweise Estern mit Phenolen, sowie Alkoholen scheinen im allgemeinen inert zu sein. Denn in den Systemen von

α-Monochloressigsäure—Äthylalkohol[1]
β-Monochloressigsäure—Äthylalkohol[1]
Propionsäure—Methylalkohol[2]
Methoxyzimtsäure—Hydrochinon[3]
Essigsäure—Thymol[4] und
Diacetyltartrat—Phenol[5]

liegen einfache Eutektika vor und in dem ausgearbeiteten Teil der Zustandsdiagramme der Systeme:

Essigsäure—Methylalkohol (ausgearbeitet bis 58·3% Methylalkohol)[6]
» —Äthylalkohol » » 73·6 Äthylalkohol)[6]
» —Propylalkohol « » 81·1 Propylalkohol)[6]

konnte kein Anhaltspunkt für die Existenz von Verbindungen im festen Zustande ersehen werden.

Eine Ausnahme machen von den untersuchten Systemen diejenigen, welche Oxalsäure, beziehungsweise Diaethyloxalat als eine Komponente enthalten, indem die Existenz der Verbindungen:

1 Oxalsäure—1 Phenol[7]
1 Oxalsäure—1 *m*-Kresol[7]

---

1 Mameli u. Mannesier, Gaz. chim. *43*, II, 586, 1913.
2 Baume u. Pamfil, C. r. *155*, 426, 1912.
3 de Kock, Z. f. phys. Chem. *48*, 129, 1904.
4 Paternò u. Ampola, Gaz. chim. *27*, 481, 1897.
5 Scheuer, Z. f. phys. Chem. *72*, 528, 1910.
6 Pickering, Journ. chem. Soc. *63*, 998, 1893.
7 Schmidlin u. Lang, Ber. *45*, 899, 1912.

erwiesen wurde, denen sich die auf präparativen Wege erschlossene Verbindung:

1 Diäthyloxalat—1 Hydrochinon[1]

anschließt.

Wir dürfen zunächst sagen, daß es sich dabei um eine spezifische Eigenschaft der Oxalsäure oder vielleicht zweibasischen Säuren überhaupt handelt. Dagegen können stark negativierte Säuren, wie Trichloressigsäure mit Phenol, *o*-, *m*- und *p*-Kresol[2] zu äquimolaren Verbindungen zusammentreten.

Es schien daher von Interesse, durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen von Systemen von Säuren, beziehungsweise

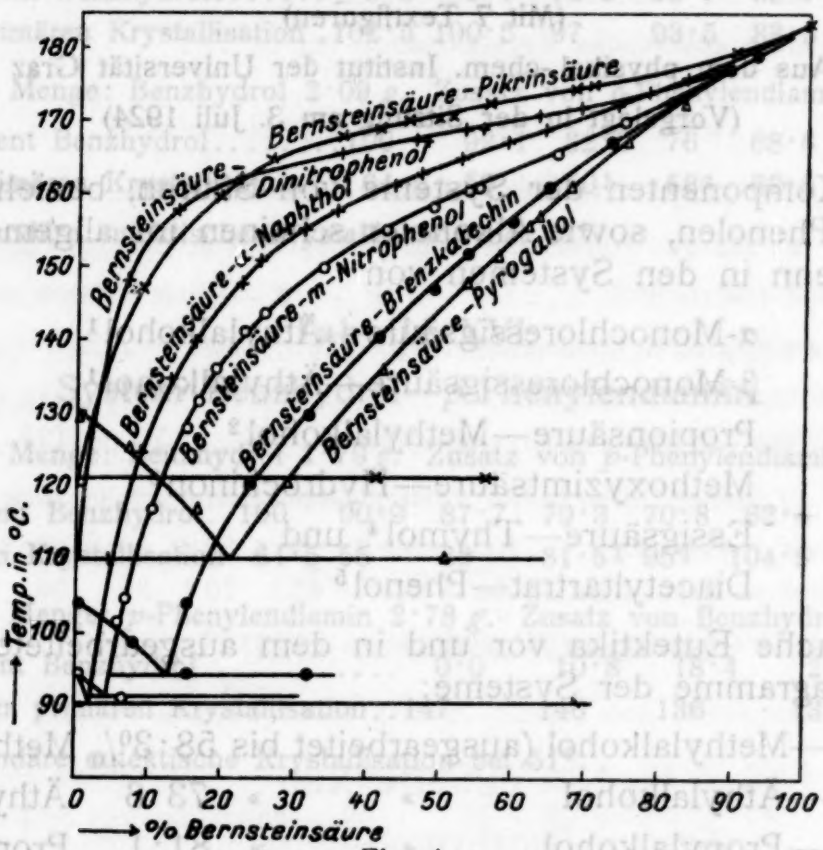


Fig. 1.

Estern mit Phenolen ein weiteres Untersuchungsmaterial beizubringen.

Von Säuren wurde Zimmtsäure und als Vertreter der zweibasischen Säuren Bernsteinsäure ins Bereich der Untersuchung gezogen, da die Systeme mit Oxalsäure infolge ihrer Zersetzlichkeit sich schwer exakt untersuchen ließen. Was die Systeme von Estern mit Phenolen anlangt, wurden die Zustandsdiagramme von Dimethyloxalat mit einer Reihe von Phenolen sowie solche von Diäthyloxalat mit einzelnen Phenolen aufgenommen.

I. Die Systeme von Bernsteinsäure mit Phenolen.

Es wurden die Zustandsdiagramme von Bernsteinsäure mit Phenol, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, Pikrinsäure,

[1] Bayer u. Villiger, Ber. *35*, 1211, 1900.
[2] Kendall, Journ. Amerik. chem. Soc. *38*, 1309.

α- und β-Naphtol, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon und Pyrogallol aufgenommen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis XI wiedergegeben und in den Figuren 1 und 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man aus den Zustandsdiagrammen ersieht, kommt es in keinem der untersuchten Systemen zur Abscheidung von Verbin-

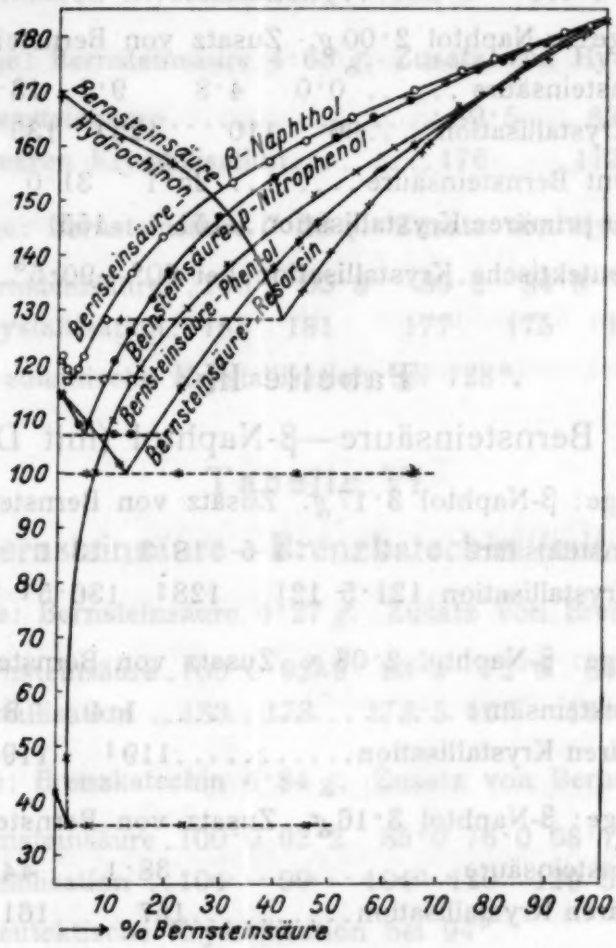


Fig. 2.

dungen im festen Zustande. Die Zustandsdiagramme bestehen ausschließlich aus den Schmelzen der Komponenten, die sich in einfachen eutektischen Punkten schneiden.

Tabelle I.

System Bernsteinsäure—Phenol (mit Dražil).

a) Menge: Phenol 6·22 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0	2	6·7	9·8	14·9	23·7	30·5
Temperatur der primären Krystallisation	41	48[1]	100[1]	109	119	130[1]	138

Gewichtsprozent Bernsteinsäure.....	46·3	54·5	60·9
Temperatur der primären Krystallisation..	151[1]	155	160

b) Menge: Bernsteinsäure 7·76 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	97·1	92·8	82·9	72·8
Temperatur der primären Krystallisation...	183	181	179	172·5	167

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°.

Tabelle II.

System Bernsteinsäure—α-Naphtol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 2·00 *g*. Zusatz von α-Naphtol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	95·2	90·9	87·0	83·3	76·9	74·1
Temp. der prim. Krystallisation	183	181	179	177·5	176	174	173
Gewichtsprozent Bernsteinsäure	69·0	64·5	58·8	52·4	47·6	43·5	
Temp. der primären Krystallisation	170·5[1]	168·5	167[1]	165	162·5[1]	161	

b) Menge: α-Naphtol 2·00 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	4·8	9·1	13·0	16·7	23·1
Temp. der primären Krystallisation	96	110	125[1]	135	140[1]	148[1]

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	25·1	31·0	35·5
Temperatur der primären Krystallisation	151	155	157·5[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90°—90·5°.

Tabelle III.

System Bernsteinsäure—β-Naphtol (mit Dražil).

a) Menge: β-Naphtol 3·17 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0	4·5	8·3	13·1	19·1	21·7	31·5
Temp. der primären Krystallisation	121·5	121	128[1]	136·5[1]	143	145	153

b) Menge: β-Naphtol 2·08 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	1·4	3·6	28·5	38·2
Temperatur der primären Krystallisation	119[1]	119	150·5	157

c) Menge: β-Naphtol 3·16 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	38·1	44·9	53·4	64·8
Temperatur der primären Krystallisation	157	161	165	170

d) Menge: Bernsteinsäure 2·64 *g*. Zusatz von β-Naphtol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	92·0	85·5	78·7	72·9
Temperatur der primären Krystallisation	183	181	178·5	176·0	173

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117°.

Tabelle IV.

System Bernsteinsäure—Resorzin (mit Dražil.

a) Menge: Resorzin 3·41 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	5·5	11·2	22·3	43·4	39·7	46·9
Temp. der prim. Krystallisation	115	109·5[1]	102	116[1]	143[1]	138	146

b) Menge: Bernsteinsäure 6·29 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	96·1	90·3	80·7	65·3
Temperatur der primären Krystallisation	183	179·9	176·5	170·5	159·8[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100°.

Tabelle V.

System Bernsteinsäure—Hydrochinon (mit Dražil).

a) Menge: Hydrochinon 5·06 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0	4·8	11·3	20·4	28·6	36·6
Temp. der primären Krystallisation	169·5	165·5	161·5[1]	157	150	139[1]

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	44·3	49·6	56·7
Temp. der primären Ktystallisation	133·5	140·5	149·5

b) Menge: Bernsteinsäure 4·68 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	89·5	83·6	76·8	66·1
Temperatur der primären Krystallisation	176	173·5	169	159

c) Menge: Bernsteinsäure 7·23 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	95·8	89·2	84·8	79·6	75·8	67·5
Temp. der prim. Krystallisation	183	181	177	175	171	167·5	160·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 128°.

Tabelle VI.

System Bernsteinsäure—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 4·27 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	92·9	83·4	72·9	64·6	59·4	53·6	49·1
Temp. der prim. Krystallisation	183	178	173·5	167	161	156·5	152	147

b) Menge: Brenzkatechin 4·84 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	92·2	85·0	76·0	68·1	59·0	52·3	46·9
Temp. der prim. Krystallisation	104	99	104[1]	120	129·5[1]	140	146·5	151·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 94°.

Tabelle VII.

System Bernsteinsäure—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 3·44 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	94·0	82·5	75·7	67·5
Temperatur der primären Krystallisation	183	179·5	172	167	161·5

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	61·5	57·6	53·2
Temperatur der primären Krystallisation	156	152	148

b) Menge: Pyrogallol 2·44 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	6·9	172·2	28·7	42·0
Temperatur der primären Krystallisation	130	125	117	121	136

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	50·7	58·0	63·0
Temperatur der primären Krystallisation	146[1]	152	157

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110°.

Tabelle VIII.

System *p*-Nitrophenol—Bernsteinsäure (mit Dražil).

a) Menge: *p*-Nitrophenol 6·88 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0	3·5	10·0	13·2	17·0	
Temp. der primären Krystallisation	114·5	108·7	120·5[1]	126[1]	132	
Gewichtsprozent Bernsteinsäure	19·9	29·2	39·0			
Temperatur der primären Krystallisation.	137	147	154			

b) Menge: *p*-Nitrophenol 4·84 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	50·6	57·4	64·1	70·6	76·6	80·8
Temp. der prim. Krystallisation..	161·5	165	168·5	171·5	174	175·5

c) Menge: Bernsteinsäure 6·30 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100	96·5	92·7	87·8	82·3
Temperatur der primären Krystallisation ..	183	182	180·5	179	176

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107°.

Tabelle IX.

System Bernsteinsäure—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 4·70 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	89·2	82·1	74·7	65·7
Temperatur der primären Krystallisation..	183	177	172·5	170	166
Gewichtsprozent Bernsteinsäure	62·5	54·0	47·5		
Temperatur der primären Krystallisation.	162	160	156		

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·49 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure..	0·0	6·4	16·3	25·4	33·6	42·1	48·8	54·7
Temp. der prim. Krystallisation..	95·0	105	131·5	144	150	155	158	161

c) Menge: *p*-Nitrophenol 3·02 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	5·6	10·6	15·2	19·2	23·0
Temp. der prim. Krystallisation	96	101[1]	117	128[1]	136[1]	141[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·5°.

Tabelle X.

System Bernsteinsäure—1, 2, 4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 4·27 *g*. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	90·1	78·0	69·1	63·0	54·9	47·6
Temp. der prim. Krystallisation	183	178	174	172	171	169	167·5

b) Menge: Dinitrophenol 4·31 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	6·3	13·9	23·8	35·8	46·2	52·8
Temp. der prim. Krystallisation	112	148	158	162·5	166·0	167·5	169

Tabelle XI.

System Bernsteinsäure—Pikrinsäure (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 3·05 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	90·2	70·5	56·0	51·3	45·2	40·8
Temp. der primären Krystallisation	183·0	179	175	173[1]	171	170	169[1]

b) Menge: Pikrinsäure 3·64 *g*. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	0·0	8·0	19·2	26·2	36·0	41·1	44·0
Temp. der prim. Krystallisation	121·5	147·5	160	165·1	168·0	168·5	169·5

c) Menge: Bernsteinsäure 1·0 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure	100·0	87·8	68·1	49·3
Temperatur der primären Krystallisation	183	178	175	171

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 121°.

Ihre Lage ist die folgende: Im System

Bernsteinsäure—Phenol	bei 36°	und 1·5%	Bernsteinsäure,
» —*p*-Nitrophenol	» 107	» 4·5	»
» —β-Naphtol	» 117	» 2·5	»
» —Resorzin	» 100	» 12·5	»
» —Hydrochinon	» 128	» 41	»
» —α-Naphtol	» 90·5	» 2	»
» —*m*-Nitrophenol	» 91·5	» 4	»
» —Brenzkatechin	» 94	» 13·5	»
» —Pyrogallol	» 110	» 21	»
» —1, 2, 4-Dinitrophenol	» 111	» 1	»
» —Pikrinsäure	» 121	» 0	»

II. Die Systeme von Zimmtsäure mit Phenolen.

Aus den in den Tabellen XII bis XXIII wiedergegebenen und in den Figuren 3 und 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß in den Systemen von Zimmtsäure mit Phenol, α- und β-Naphtol, Pyrogallol, Hydrochinon, Resorzin, Brenzkatechin, *p*- und *o*-Nitrophenol keine Verbindungen im festen Zustand sich abscheiden, sondern nur einfache Eutektika vorliegen.

Ihre Lage ist die folgende: Im System

Zimmtsäure—Phenol	bei 29°	und 15%	Zimmtsäure
» —*p*-Nitrophenol	» 83	» 39	»
» —β-Naphtol	» 87	» 48	»
» —Resorzin	» 87	» 41	»
» —Hydrochinon	» 117	» 81	»
» —α-Naphtol	» 68	» 37	»

Zimmtsäure—Pyrogallol bei 101° und 56% Zimmtsäure
» —Brenzkatechin » 81 » 46 »
» —*o*-Nitrophenol » 42 » 11 »

Abweichend verhalten sich die Systeme von Zimmtsäure mit Pikrinsäure sowie mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und *m*-Nitrophenol.

In diesen drei Fällen schiebt sich, wie man im besonderen aus Fig. 4 ersieht, zwischen die Schmelzlinien der Komponenten

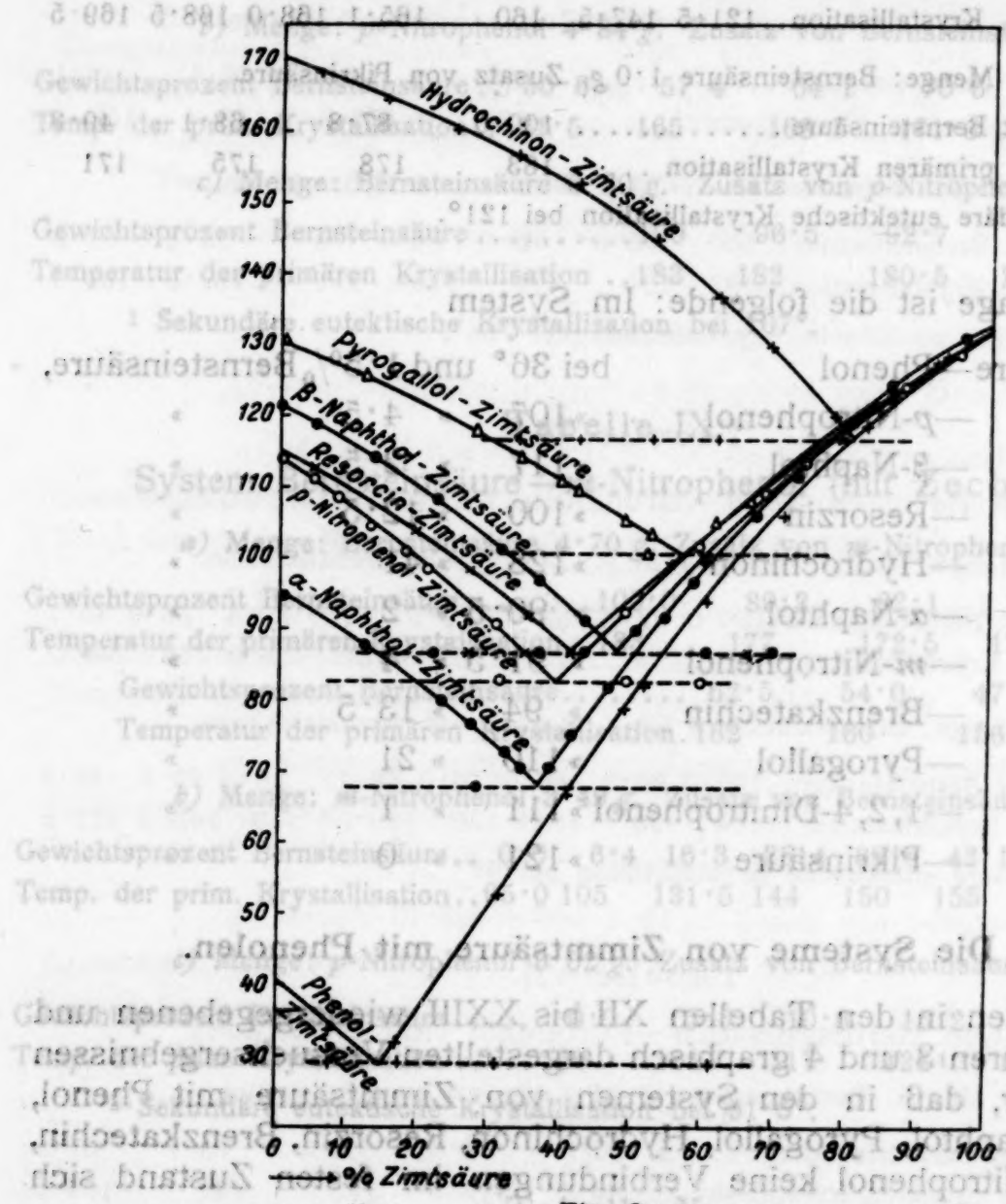


Fig. 3.

je ein dritter primärer Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes ein.

Derselbe läuft im System Pikrinsäure—Zimmtsäure ungemein flach durch ein Maximum bei 106·5° und bei der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung beider Komponenten, für die sich ein Gehalt von 39·3% Zimmtsäure berechnet, vom Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure bei 103° und 22% Zimmtsäure zum Eutektikum mit Zimmtsäure bei 105° und 50% Zimmtsäure.

Zimmtsäure und Pikrinsäure geben also eine äquimolare Verbindung, die im Schmelzfluß stark dissoziiert ist. Die Dissoziation der Verbindungen von Zimmtsäure mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, beziehungsweise *m*-Nitrophenol ist so weitgehend, daß bei gleichzeitiger Verminderung des Konzentrationsbereiches der primären Krystallisation der Verbindung, das primärer Krystallisation der Verbindung entsprechende Stück der Schmelzlinie praktisch eine

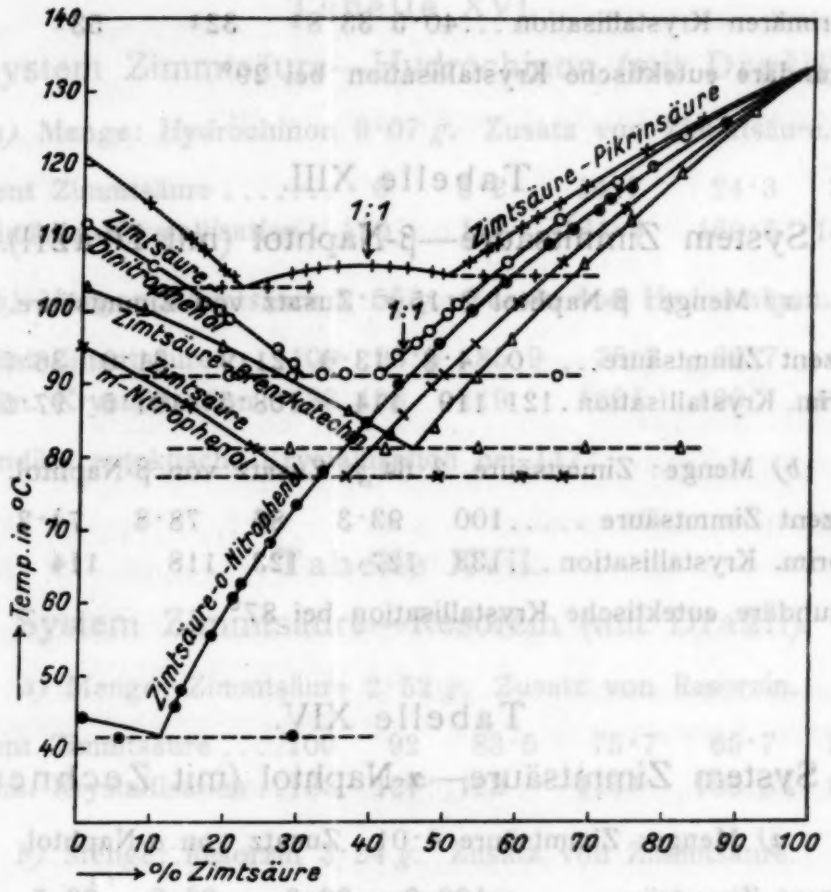


Fig. 4.

zwischen den beiden Eutektika gleicher Temperatur verlaufende Horizontale darstellt. Dieses Stück liegt im System:

Zimmtsäure—*m*-Nitrophenol bei 77·5° und zwischen 29 bis 36% Zimmtsäure,

im System Zimmtsäure—1, 2, 4-Dinitrophenol bei 91° und zwischen 30 bis 41% Zimmtsäure.

Es läßt sich in diesen Fällen die Zusammensetzung der Verbindung naturgemäß nicht exakt ermitteln. Aus Analogiegründen erscheint der Schluß auf Äquimolarität dieser Verbindungen erlaubt.

Für eine äquimolare Verbindung von Zimmtsäure und Dinitrophenol errechnet sich ein Zimmtsäuregehalt von 44·5%, woraus folgt, daß die äquimolare Verbindung nicht homogen schmelzen würde.

Tabelle XII.

System Phenol—Zimmtsäure (mit Dražil).

a) Menge: Zimmtsäure 1·52 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	82·3	70·8	60·1	50·9
Temperatur der primären Krystallisation...	133·0	119	106	94[1]	82

b) Menge: Phenol 2·28 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0	8·0	17·6	31·3	40·7	48·6
Temp. der primären Krystallisation ...	40·5	33·8[1]	32[1]	53[1]	67	79

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

Tabelle XIII.

System Zimmtsäure—β-Naphtol (mit Dražil).

a) Menge: β-Naphtol 2·15 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ..	0	4·8	13·6	21·9	31·0	36·7	43·1	49·8
Temp. der prim. Krystallisation .	121	119	114	108·5[1]	101·5	97·5[1]	91·5[1]	90

b) Menge: Zimmtsäure. 2·64 *g*. Zusatz von β-Naphtol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	93·3	86	78·8	74·2	68·4	59·8
Temp. der prim. Krystallisation ...	133	127	123	118	114	108·5[1]	100[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87°.

Tabelle XIV.

System Zimmtsäure—α-Naphtol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 4·01. Zusatz von α-Naphtol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	96·2	86·0	73·7	66·4	58·5
Temp. der primären Krystallisation .	133	131	124·0	112	106	97
Gewichtsprozent Zimmtsäure	54·6	47·0	38·0	32·3		
Temp. der primären Krystallisation ..	92[1]	82[1]	70·5[1]	73·0[1]		

b) Menge: α-Naphtol 5·6 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	12·0	23·7	28·0	34·5	41·5
Temp. der primären Krystallisation .	95·0	88	80	77[1]	71	75

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 68°.

Tabelle XV.

System Zimmtsäure—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Brenzkatechin 2·03 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	8·6	18·8	26·8	36·2	41·9	48·6
Temp. der prim. Krystallisation ..	103·5	100	95·5	91·5[1]	86·5	83·0[1]	84·0

1) Sekundäre eutektische Krystallisation 81°.

b) Menge: Zimmtsäure 2·27 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	92·7	82·3	75·2	68·6
Temperatur der primären Krystallisation	133	127·5	119[1]	113	106·5[1]

Gewichtsprozent Zimmtsäure	59·3	54·4	48·0
Temperatur der primären Krystallisation	96	91[1]	84

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 81°.

Tabelle XVI.

System Zimmtsäure—Hydrochinon (mit Dražil).

a) Menge: Hydrochinon 9·07 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0	5·2	14·7	24·3	33·5	41·8
Temp. der primären Krystallisation	170	168	164·3	160·5	157[1]	154[1]

b) Menge: Zimmtsäure 2·55 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	93·8	85·9	78·2	69·7	61·5	52·6
Temp. der prim. Krystallisation	133	128	119	120[1]	130	137[1]	145[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117°.

Tabelle XVII.

System Zimmtsäure—Resorzin (mit Dražil).

a) Menge: Zimmtsäure 2·52 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	92	83·5	75·7	65·7	54·5	44·7
Temp. der prim. Krystallisation	133	127	122	116[1]	108·5[1]	99[1]	90[1]

b) Menge: Resorzin 3·24 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0	5·8	12·2	19·6	26·8	34·8	41·3
Temp. der prim. Krystallisation	115	113	109·2	104·3	99	92[1]	87·2[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87°.

Tabelle XVIII.

System Zimmtsäure—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 3·60 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	92·3	81·8	66·7	60·0	53·6	48·6
Temp. der prim. Krystallisation	133	126	118·0	107·5[1]	104[1]	103[1]	106[1]

b) Menge: Pyrogallol 3·93 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	12·6	27·2	34·5	39·5
Temperatur der primären Krystallisation	130·5	126	118	115[1]	111[1]

Gewichtsprozent Zimmtsäure	42·1	52·6	57·7
Temperatur der primären Krystallisation	110	104[1]	103[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101°.

Tabelle XIX.

System Zimmtsäure—*p*-Nitrophenol (mit Dražil).

a) Menge: Zimmtsäure 2·24 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	95	87·2	77·0	67·9	59·2	49·0
Temp. der prim. Krystallisation..	133	129	123·5	117	109	102[1]	93[1]

b) Menge: *p*-Nitrophenol 4·49 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0	4·8	8·7	12·8	18·0	21·1	30·7
Temp. der prim. Krystallisation..	114	111	108·5	104·5	101·0	98·5[1]	91·1

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83°.

Tabelle XX.

System Zimmtsäure—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 5·61 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	88·7	82·3	74·7	66·2
Temp. der primären Krystallisation....	133	124·5	120	133·5	107[1]

Gewichtsprozent Zimmtsäure	59·8	53·5	48·6
Temperatur der primären Krystallisation..	101[1]	95·5[1]	90·0[1]

b) Menge: *m*-Nitrophenol 5·20. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	14·7	23·0	29·6	37·5	44·2	50·2
Temp. der prim. Krystallisation...	95	87	82	77·5[1]	77·5[1]	86	91[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77·5°.

Tabelle XXI.

System Zimmtsäure—*o*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 4·94 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	88·3	78·3	72·0	64·1	57·8	53·5	49·0
Temp. der prim. Krystallisation ...	133	126	120	115	109	104	100	96

b) Menge: *o*-Nitrophenol 6·64 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	13·4	22·2	29·3	33·5	39·2	43·8[1]
Temp. der prim. Krystallisation ..	44·5	46	63	73·5	78·5	85	90

c) Menge: Zimmtsäure 2·36 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	98·6	93·7	89·4	83·1
Temperatur der primären Krystallisation .	133	132·5	130	128	123

Gewichtsprozent Zimmtsäure	79·0	75·5	71·0	67·3
Temp. der primären Krystallisation ..	120	117	114	111

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 64°.

d) Menge: *o*-Nitrophenol 2·00 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	5·2	9·9	14·2	18·0
Temperatur der primären Krystallisation..	44·5	—[1]	—[1]	48[1]	56[1]
Gewichtsprozent Zimmtsäure	21·57	25·9	29·8		
Temperatur der primären Krystallisation...	61[1]	68·5[1]	74[1]		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·0°.

Tabelle XXII.

System Zimmtsäure—1, 2, 4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 3·51 *g*. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	92·7	82·4	73·3	65·2
Temp. der primären Krystallisation...	133	130	124·5	117·5	112·5[1]
Gewichtsprozent Zimmtsäure	58·2	51·5	45·8		
Temp. der primären Krystallisation ..	107·0	101[1]	96		

b) Menge: Dinitrophenol 3·32 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	9·7	18·4	26·8	36·0	43·1	50·1
Temp. der prim. Krystallisation ...	112	106	100	95[1]	91	94	100·0[1]

c) Menge: Dinitrophenol 2·00. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	16·7	20·0	23·1	28·6
Temp. der prim. Krystallisation.....	112	101	99·0[1]	97[1]	93[1]
Gewichtsprozent Zimmtsäure	33·3	41·0	47·4	51·2	
Temp. der primären Krystallisation.	91	91	97[1]	101[1]	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.

Tabelle XXIII.

System Pikrinsäure—Zimmtsäure (mit Zechner).

a) Menge: Pikrinsäure 3·00 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	19·3	23·5	28·6	32·1	39·4
Temp. der prim. Krystallisation ...	121·5	105·5[1]	104	105[1]	106	106·5
Gewichtsprozent Zimmtsäure	44·5	49·3	56·8	62·1		
Temperatur der primären Krystallisation.	106	105[2]	109	113[3]		

b) Menge: Zimmtsäure 3·27 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100·0	84·8	77·4	69·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	133·0	126·5	122	117·5

c) Menge: Pikrinsäure 5·44 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	8·9	14·6	20·5	28·4
Temperatur der primären Krystallisation.	121·5	115	110	105	105
Gewichtsprozent Zimmtsäure	35·2	42·2	48·2	53·1	
Temperatur der prim. Krystallisation.	106	106	105·5	107	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103°.

[2] Eutektische Krystallisation.

[3] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°.

d) Menge: Pikrinsäure 2·00 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	16·7	20·0	25·9	31·0	35·3
Temperatur der prim. Krystallisation.	121·5	108	105[1]	—[1]	105·5	106
Gewichtsprozent Zimmtsäure	39·4	44·4	50·0	55·6	60·0	65·5
Temp. der prim. Krystallisation ..	106·5	106[2]	—[2]	109[2]	111·5[2]	115[2]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103°.
[2] » » » » 105°.

Vom valenzchemischen Standpunkt darf aus der Tatsache, daß Bernsteinsäure mit Phenolen in keinem der untersuchten Fälle Verbindungen im festen Zustand gibt, vermutet werden, daß bei den Verbindungen von Zimmtsäure mit den obgenannten nitrierten Phenolen nicht die Carboxylgruppe den Träger der Verbindungsfähigkeit darstellt, sondern die eine ungesättigte Bindung (Doppelbindung) tragende Seitenkette.

Andrerseits ist es wenig wahrscheinlich, daß die Restfelder der OH-Gruppen der Phenole hier wirksam sind, indem es zur Bildung von Verbindungen im festen Zustand erst dann kommt, wenn Nitrogruppen eingeführt werden, und zwar wird, wie wir oben sahen, die Affinität der Komponenten mit steigender Zahl der Nitrogruppen sichtlich größer.

III. Die Systeme von Dimethyloxalat mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen XXIV bis XXXV wiedergegeben und in den Figuren 5 und 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Man sieht, daß in den Systemen von Dimethyloxalat mit α- und β-Naphtol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, Brenzkatechin, Resorzin, Pyrogallol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure einfache Eutektika vorliegen, ebenso wie in dem anschließend untersuchten System von Dimethyloxalat mit *p*-Toluidin.

Die Lage der Eutektika ist die folgende: Im System

Dimethyloxalat	—Brenzkatechin	bei 30°	und 61%	Dimethyloxalat
»	—Resorzin	» 28	» 57	»
»	—Pyrogallol	» 35	» 67	»
»	—*o*-Nitrophenol	» 26	» 37	»
»	—*m*-Nitrophenol	» 24	» 54	»
»	—*p*-Nitrophenol	» 32	» 59	»
»	—1,2,4-Dinitrophenol	» 43	» 72	»
»	—Pikrinsäure	» 38	» 56	»
»	—α-Naphtol	» 26	» 59	»
»	—β-Naphtol	» 39	» 69	»
»	—*p*-Toluidin	» 20	» 41·5	»

In den Systemen Phenol—Dimethyloxalat sowie im System Hydrochinon—Dimethyloxalat liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten je ein dritter, primärer Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Derselbe durchläuft im erstgenannten System vom Eutektikum mit Phenol bei 32° und 12·5% zum Eutektikum mit Dimethyloxalat bei 28° und 64% Dimethyloxalat ein Maximum bei 47·5° und 24 bis 25% Dimethyloxalat.

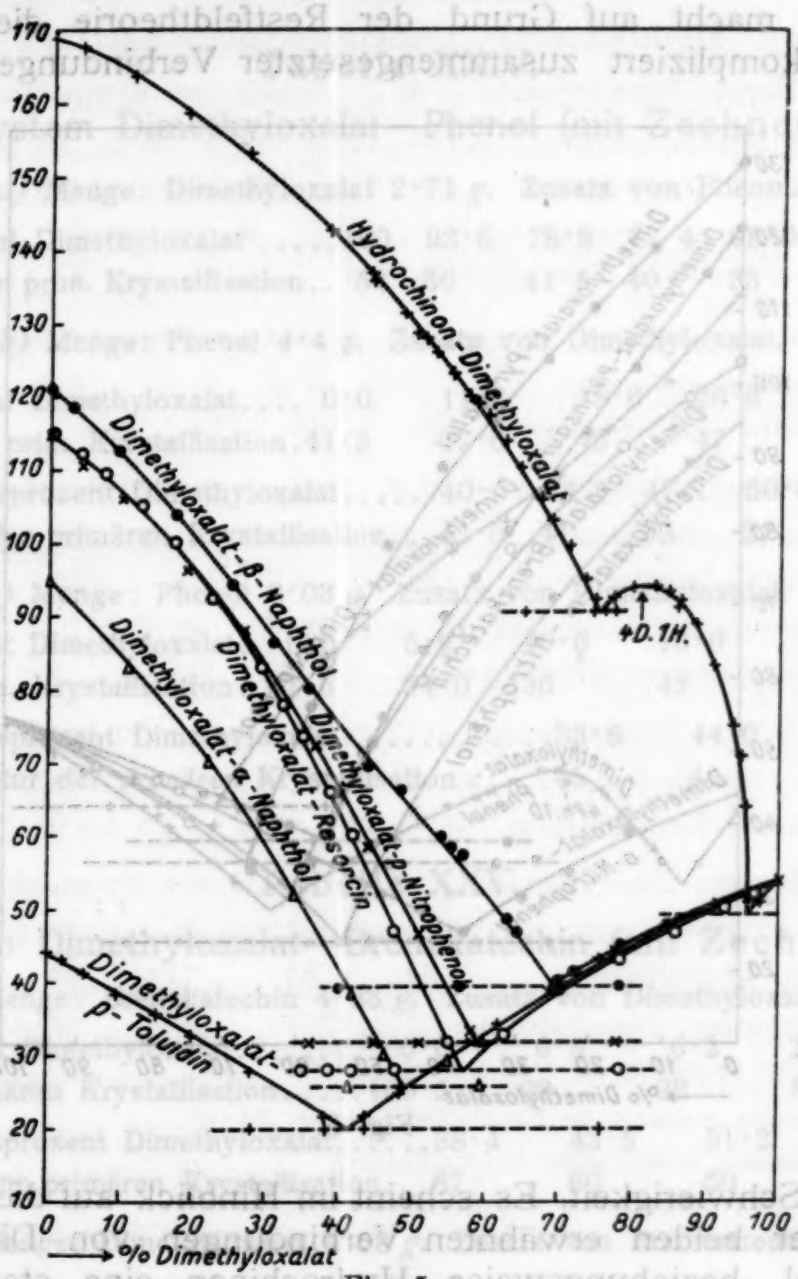


Fig. 5.

Die Zusammensetzung dieser bei 47·5° homogen schmelzenden Verbindung entspricht demnach 4 Mol Phenol und 1 Mol Dimethyloxalat, für welche Verbindung sich ein Dimethyloxalatgehalt von 23·9% berechnet. Im System Dimethyloxalat—Hydrochinon geht die Schmelzlinie der Verbindung bei 94° und 81% Dimethyloxalat durch ein Maximum. Es liegt also hier eine Verbindung von

4 Dimethyloxalat. 1 Hydrochinon

d) Menge: Pikrinsäure 2·00 *g*. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	0·0	16·7	20·0	25·9	31·0	35·3
Temperatur der prim. Krystallisation.	121·5	108	105[1]	—[1]	105·5	106
Gewichtsprozent Zimmtsäure	39·4	44·4	50·0	55·6	60·0	65·5
Temp. der prim. Krystallisation..	106·5	106[2]	—[2]	109[2]	111·5[2]	115[2]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103°.
[2] » » » » 105°.

Vom valenzchemischen Standpunkt darf aus der Tatsache, daß Bernsteinsäure mit Phenolen in keinem der untersuchten Fälle Verbindungen im festen Zustand gibt, vermutet werden, daß bei den Verbindungen von Zimmtsäure mit den obgenannten nitrierten Phenolen nicht die Carboxylgruppe den Träger der Verbindungsfähigkeit darstellt, sondern die eine ungesättigte Bindung (Doppelbindung) tragende Seitenkette.

Andrerseits ist es wenig wahrscheinlich, daß die Restfelder der OH-Gruppen der Phenole hier wirksam sind, indem es zur Bildung von Verbindungen im festen Zustand erst dann kommt, wenn Nitrogruppen eingeführt werden, und zwar wird, wie wir oben sahen, die Affinität der Komponenten mit steigender Zahl der Nitrogruppen sichtlich größer.

III. Die Systeme von Dimethyloxalat mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen XXIV bis XXXV wiedergegeben und in den Figuren 5 und 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Man sieht, daß in den Systemen von Dimethyloxalat mit α- und β-Naphtol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, Brenzkatechin, Resorzin, Pyrogallol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure einfache Eutektika vorliegen, ebenso wie in dem anschließend untersuchten System von Dimethyloxalat mit *p*-Toluidin.

Die Lage der Eutektika ist die folgende: Im System

Dimethyloxalat	—Brenzkatechin	bei 30°	und 61%	Dimethyloxalat
»	—Resorzin	» 28	» 57	»
»	—Pyrogallol	» 35	» 67	»
»	—*o*-Nitrophenol	» 26	» 37	»
»	—*m*-Nitrophenol	» 24	» 54	»
»	—*p*-Nitrophenol	» 32	» 59	»
»	—1,2,4-Dinitrophenol	» 43	» 72	»
»	—Pikrinsäure	» 38	» 56	»
»	—α-Naphtol	» 26	» 59	»
»	—β-Naphtol	» 39	» 69	»
»	—*p*-Toluidin	» 20	» 41·5	»

In den Systemen Phenol—Dimethyloxalat sowie im System Hydrochinon—Dimethyloxalat liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten je ein dritter, primärer Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Derselbe durchläuft im erstgenannten System vom Eutektikum mit Phenol bei 32° und 12·5% zum Eutektikum mit Dimethyloxalat bei 28° und 64% Dimethyloxalat ein Maximum bei 47·5° und 24 bis 25% Dimethyloxalat.

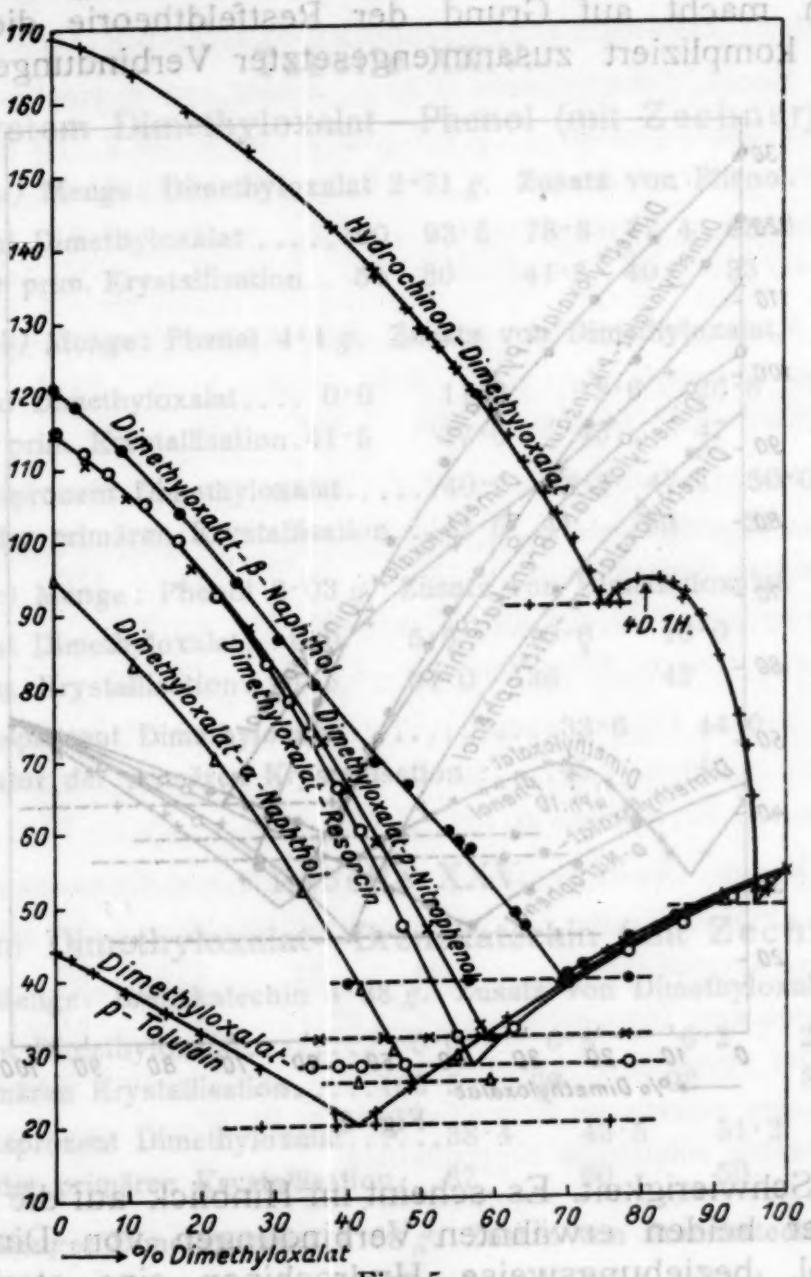


Fig. 5.

Die Zusammensetzung dieser bei 47·5° homogen schmelzenden Verbindung entspricht demnach 4 Mol Phenol und 1 Mol Dimethyloxalat, für welche Verbindung sich ein Dimethyloxalatgehalt von 23·9% berechnet. Im System Dimethyloxalat—Hydrochinon geht die Schmelzlinie der Verbindung bei 94° und 81% Dimethyloxalat durch ein Maximum. Es liegt also hier eine Verbindung von

4 Dimethyloxalat. 1 Hydrochinon

vor, für die sich ein Dimethyloxalatgehalt von 81% berechnet. Ihr Eutektikum mit Hydrochinon liegt bei 91° und 75·5% Dimethyloxalat, ihr Eutektikum mit Dimethyloxalat bei 49·5° und 96·5% Dimethyloxalat.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung schien von vornherein deshalb auffällig, weil die auf präparativem Wege von Bayer und Villiger dargestellte homologe Verbindung von Diäthyloxalat—Hydrochinon äquimolare Zusammensetzung hat.

Doch macht auf Grund der Restfeldtheorie die Erklärung derartiger kompliziert zusammengesetzter Verbindungen natürlich

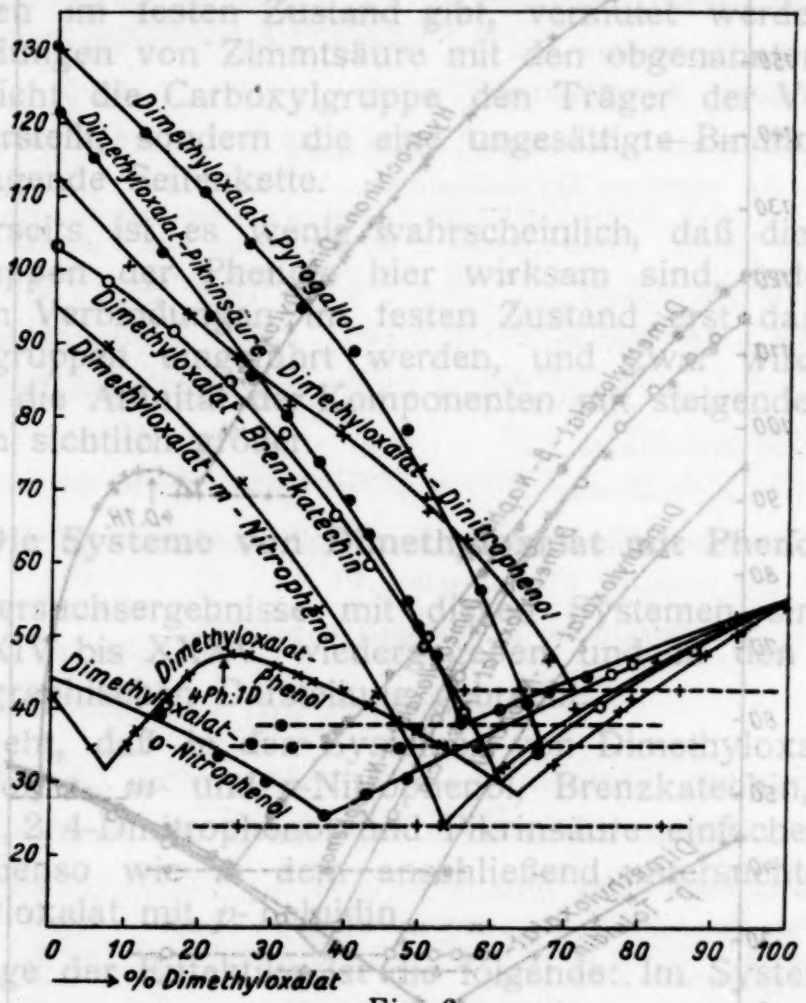


Fig. 6.

gar keine Schwierigkeit. Es scheint im Hinblick auf die Zusammensetzung der beiden erwähnten Verbindungen von Dimethyloxalat mit Phenol, beziehungsweise Hydrochinon eine stark von der äquimolaren abweichende Zusammensetzung für die Verbindungen von Phenolen mit Dimethyloxalat charakteristisch.

Dies, wie die Tatsache, daß Dimethyloxalat mit den übrigen Phenolen nur einfache Eutektika gibt, deutet darauf hin, daß Dimethyloxalat eine größere Anzahl von Restfeldern nicht allzugroßer Intensität enthält, die sich nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen unter Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationsbeträgen, daß sie im festen Zustand sich abscheiden, betätigen und wenn sie es tun, die Möglichkeit zur Bildung von

Verbindungen bieten, deren Zusammensetzung von der äquimolaren abweicht. Dies ist in den Systemen mit Phenol einerseits, mit Hydrochinon andrerseits der Fall. Im ersten Falle darf man vermuten, daß vier Restfelder eines Mol Dimethyloxalats sich je einem Restfeld eines Mol Phenols gegenüber betätigen, im zweiten Falle aber je 2 Moleküle Dimethyloxalat, vermittels jeweils des stärksten der zahlreichen Restfelder des Dimethyloxalats an jedes der beiden OH-Gruppenrestfelder des Hydrochinons sich binden.

Tabelle XXIV.

System Dimethyloxalat—Phenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 2·71 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	100	93·5	78·8	77·4	68·0	60·0	50·0
Temperatur der prim. Krystallisation	54	50	41·5	40	33	30·5	37

b) Menge: Phenol 4·4 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	11·3	18·6	26·6	30·7	35·7	
Temperatur der prim. Krystallisation	41·5	37·0	45	47	46	44	
Gewichtsprozent Dimethyloxalat	40·0	43·3	47·1	50·0	53·9		
Temp. der primären Krystallisation	42·5	41	39	37	35		

c) Menge: Phenol 3·03 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	5·6	10·6	16·0	19·2	25·1
Temp. der prim. Krystallisation	41·5	34·0	36	42	45·5	47·5
Gewichtsprozent Dimethyloxalat	33·6	44·0	51·1			
Temperatur der primären Krystallisation	45	40	36			

Tabelle XXV.

System Dimethyloxalat—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Brenzkatechin 4·88 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	6·8	6·2	23·9	31·6
Temp. der primären Krystallisation	103·5	99	92	85	78
Gewichtsprozent Dimethyloxalat	38·4	43·5	51·2		
Temp. der primären Krystallisation	67	60	50		

b) Menge: Dimethyloxalat 4·08 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	100·0	87·8	74·8	66·4	56·6	49·0
Temp. der primären Krystallisation	54	48	40·5	34	39	49

Tabelle XXVI.

System Dimethyloxalat—Resorzin (mit Dražil).

a) Menge: Resorzin 4·48 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0	4·1	7·3	12·1	16·9	22·1
Temp. der primären Krystallisation	115	112	109	104·8	100	92·5

b) Menge: Dimethyloxalat 4·39 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	96·7	92·4	86·1	78·7	70·2	62·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	52	50	47	43[1]	39	33[1]
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	55·0	47·6	41·6	38·5	34·8	32·2	29·1
Temp. der primären Krystallisation...	32[1]	47[1]	60[1]	66[1]	74[1]	78	83

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 28°.

Tabelle XXVII.

System Hydrochinon—Dimethyloxalat (mit Dražil).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·85 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	95·5	90·8	86·2	80·2	76·1	71·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	64[1]	83·5[1]	91·5[1]	94	91[2]	100
Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	67·5	64·7	58·3	50·5	44·0		
Temp. der primären Krystallisation.	106	110[3]	119·0	128·5	137·0		

b) Menge: Hydrochinon 4·27 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	4·0	11·0	18·6	26·9	38·0
Temp. der primären Krystallisation...	169	168	164	160	153	143

c) Menge: Hydrochinon 3·98 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	44·6	48·6	51·3	52·5	55·0	57·4
Temp. der primären Krystallisation...	136	131·5	128	126	123	120
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	60·1	62·7				
Temp. der primären Krystallisation...	117·5	114				

d) Menge: Dimethyloxalat 4·12 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	95·5	94·0	90·5	86·5	85·0	80·5	75·0
Temp. der primären Krystallisation..	64	75	83	91·5	93·5	94	92·5[3]

e) Menge: Dimethyloxalat 3·87 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	97·3	95·0	89·2	86·6	83·1
Temp. der prim. Krystallisation.....	54	51	71[4]	89	92	94
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	77·1	73·3	68·8			
Temp. der primären Krystallisation...	93[5]	95	103			

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·5°.
[2] Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
[3] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.
[4] » » » » 49°.
[5] » » » » 90·7°.

Tabelle XXVIII.

System Dimethyloxalat—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·54 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	98·1	94·8	89·0	80·3	71·1
Temp. der primären Krystallisation...	54	53	52	49	45	40
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	65·5	58·3	54·8	49·1		
Temp. der primären Krystallisation...	41	56·5	65	73·5		

b) Menge: Pyrogallol 3·23 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	11·5	19·8	26·4	33·5	40·6
Temp. der primären Krystallisation..	130·5	119	111	104[1]	95[1]	89·0
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	47·8	53·7				
Temp. der primären Krystallisation....	78·0[1]	65				

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°.

Tabelle XXIX.

System Dimethyloxalat—α-Naphtol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·65 *g*. Zusatz α-Naphtol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	100·0	88·5	78·6	69·7	59·1	51·4	46·4
Temp. der primären Krystallisation.	54	49	44	39	32	27	30

b) Menge: α-Naphtol 3·41 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	10·7	22·5	34·6	42·6	48·3
Temp. der primären Krystallisation...	95	83	70	52	39	28

c) Menge: α-Naphtol 2·00 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	0·0	41·1	45·9	48·7	54·5	59·0
Temp. der primären Krystallisation.	95	39·5[1]	30[1]	26[1]	29·0[1]	32[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 26°.

Tabelle XXX.

System Dimethyloxalat—β-Naphtol (mit Dražil).

a) Menge: β-Naphtol 3·97 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	0	3·1	9·5	17·4	24·8	31·0	35·7
Temp. der primären Krystallisation.	121	119	112·3	103·5	94	86·5	80
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	43·3	47·9	55·7				
Temp. der primären Krystallisation...	70	66	58·5				

b) Menge: Dimethyloxalat 4·05 *g*. Zusatz von β-Naphtol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	95·1	90·6	85·3	78·5	70·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	51·5	50·5	48	45·5	40[1]
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	63·5	56·8	50·8			
Temp. der primären Krystallisation...	49[1]	57·6[1]	63			

c) Menge: β-Naphtol 1·91 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	40·5	54·0	64·5	68·5	71·9
Temperatur der primären Krystallisation..	75[1]	60	47	42	41·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 39·6 und 39°.

Tabelle XXXI.

System Dimethyloxalat—*p*-Nitrophenol (mit Dražil).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·75 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	97·7	86·3	78	69	58·6	51·1
Temp. der primären Krystallisation...	54	52	48	44·5	39·1	33·5[1]	47[1]

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	44·2	40	36·6			
Temp. der primären Krystallisation...	59[1]	65·8	72·5[1]			

b) Menge: *p*-Nitrophenol 5·02 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0	4·3	10·0	19·1	26·3	33·1
Temp. der primären Krystallisation...	114·5	110·5	106	96·5	88·0	78·5

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°.

Tabelle XXXII.

System Dimethyloxalat—*o*-Nitrophenol mit Zechner).

a) Menge: *o*-Nitrophenol 4·95 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	15·2	22·0	29·4	36·8	48·4
Temp. der primären Krystallisation...	44·5	39·0	33·5	30	26	30

b) Menge Dimethyloxalat 3·19 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat...	100·0	91·41	79·5	67·1	57·9	49·7	42·5
Temp. der prim. Krystallisation...	54	51	46	40	35	31	28

Tabelle XXXIII.

System Dimethyloxalat—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·93 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	90·8	83·1	71·5	61·9	54·6
Temp. der primären Krystallisation..	54	50	47[1]	40	32	24[1]

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·51 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat..	0·0	7·0	14·3	25·9	36·5	43·6	50·5
Temp. der prim. Krystallisation..	95	90	83	71[1]	54	42[1]	32[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 24°.

Tabelle XXXIV.

System Dimethyloxalat—1, 2, 4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·32 *g*. Zusatz von 1, 2, 3-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	92·9	84·7	76·1	68·1
Temp. der primären Krystallisation.....	54	52	48[1]	45·5	47[1]
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	56·4	50·6	44·5		
Temp. der primären Krystallisation...	62	69[1]	74		

b) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 4·30 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	10·3	18·0	25·2	32·5
Temperatur der primären Krystallisation.	112·5	101	94	89	82
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	39·5	45·9	50·6		
Temperatur der primären Krystallisation.	78[1]	73	67		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43°.

Tabelle XXXV.

System Dimethyloxalat— Pikrinsäure (mit Zechner).

a) Menge: Pikrinsäure 3·01 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	4·8	14·4	21·0	26·8	31·7
Temp. der primären Krystallisation...	121·5	115·5	102·5	94	86	80[1]
Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	35·5	39·9	43·3	48·2	52·3	
Temp. der primären Krystallisation .	74	69[1]	64	55[1]	47[1]	

b) Menge: Dimethyloxalat 2·92. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·00	95·9	86·7	79·1	72·82
Temp. der primären Krystallisationk...	54	52·5	49·5	47·0	44·8
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	67·8	61·9	56·1	50·3	
Temp. der primären Krystallisation...	42·8[1]	40·5[1]	38·5	51·5	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°.

Tabelle XXXVI.

System Dimethyloxalat—*p*-Toluidin (mit Dražil).

a) Menge: *p*-Toluidin 3·47 *g*. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	2·3	5·2	9·6	15·3	20·3
Temp. der primären Krystallisation.....	44	43	41	38·5	35·8	33
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	27·8	37·9	43·8	48·6		
Temp. der primären Krystallisation...	28[1]	22[1]	22	25[1]		

b) Menge: Dimethyloxalat 3·24 *g*. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	91·3	75·8	61·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	54	51	42·8[1]	34·8

1) Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20°.

IV. Die Systeme von Diäthyloxalat mit Phenolen (Versuche mit Dražil).

Von den Systemen mit Dioxalat wurden die Systeme mit Resorzin, β-Naphtol und Hydrochinon untersucht. Aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen XXXVII bis XXIX und ihrer graphischen Wiedergabe in der Fig. 7 ersieht man, daß sich von diesen Zustandsdiagrammen nur die Schmelzlinien der phenolischen Komponenten aufnehmen lassen; dieselben reichen im System:

Diäthyloxalat—Resorzin bis 62% Diäthyloxalat
» —β-Naphtol » 75 »
» —Hydrochinon » 97 »

Wir sehen, daß dieselben stetig verlaufen und keine Anzeichen für die Abscheidung von Verbindungen der Komponenten zeigen. Dementsprechend wurden auch in den untersuchten Mischungs-

gebieten keine thermischen sekundären Effekte unter denen der primären Krystallisation gefunden.

Man darf vermuten, daß die in Fig. 7 dargestellten Schmelzlinien mit steigenden Dimethyloxalatgehalt nach tieferen Temperaturen verlaufen, um in Eutektikum mit Diäthyloxalat zu enden. Es dürfte also in den genannten Systemen keine Verbindung im festen Zustande vorliegen.

Dies ist so gut wie sicher im System Hydrochinon—Diäthyloxalat, wo sich die Hydrochinonschmelzlinie bis nahe an reines

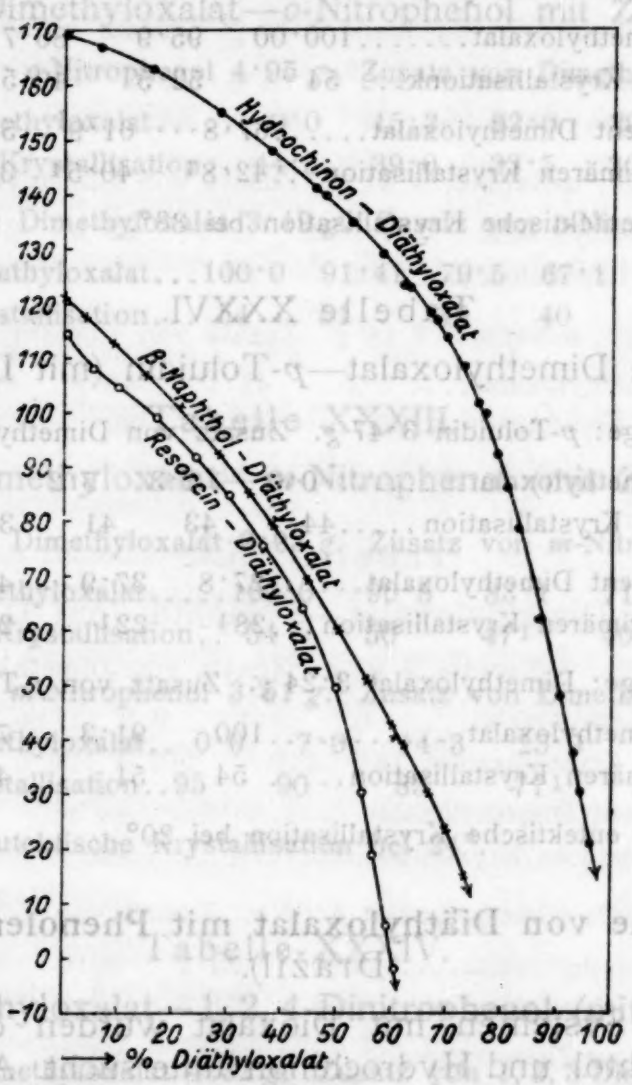


Fig. 7.

Diäthyloxalat verfolgen ließ (bis 97% Diäthyloxalat). Dieses Ergebnis ist deshalb von besonderem Interesse, da Bayer und Villiger auf präparativem Wege die Existenz einer äquimolaren Verbindung nachwiesen, die sie durch Abdunsten einer Mischung von 10 Teilen Diäthyloxalat mit 1 Teil Hydrochinon über Schwefelsäure erhielten. Wir haben daher die primär aus einer Mischung von zirka 94% bei 30° sich primär abscheidenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt und auf Tonscherben getrocknet. Die Krystalle schmolzen etwas über 160°, erwiesen sich also keinesfalls als solche einer äquimolaren Verbindung, die 58% Diäthyloxalat enthalten würde und demgemäß nach dem Diagramm

bei 130° restlos geschmolzen sein müßten, sondern als ein Hydrochinon, das etwa mechanisch adhäriert oder in Form fester Lösung eine relativ geringe Menge Diäthyloxalat enthält. Jedenfalls geht aus unseren Versuchen hervor, daß die äquimolare Verbindung unter den Bedingungen der Aufnahme des Zustandsdiagrammes in fester Form sich nicht abscheidet oder überhaupt nicht existiert.

Tabelle XXXVII.

System Diäthyloxalat—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 3·79 *g*. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	0·0	5·9	16·1	28·6	38·4	
Temperatur der primären Krystallisation..	169	167	163	155	148	
Gewichtsprozent Diäthyloxalat	46·3	53·0	57·7			
Temp. der primären Krystallisation...	141	135	129			

b) Menge: Diäthyloxalat 3·61 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	96·8	93·6	90·8	87·2	83·2	77·0
Temp. der primären Krystallisation.....	21	37	48	62	79	100
Gewichtsprozent Diäthyloxalat	75·7	72·8	70·0	66·9	63·6	
Temp. der primären Krystallisation...	102	108·5	114	119	123	

c) Menge: Hydrochinon 1·83 *g*. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	47·7	52·4	61·8	67·8	72·8	78·8
Temp. der primären Krystallisation..	140	135	123	117	108	82
Gewichtsprozent Diäthyloxalat	81·0	94·3				
Temp. der primären Krystallisation.....	86	30				

Tabelle XXXVIII.

System Diäthyloxalat—Resorzin.

a) Menge: Resorzin 4·48 *g*. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	0·0	4·9	10·7	17·2	23·8	30·6
Temp. der primären Krystallisation.	114·5	108	104·3	99	92	85
Gewichtsprozent Diäthyloxalat	36·6	44·0	49·9	54·7		
Temp. der primären Krystallisation..	75·5	64	49·5	30		

b) Menge: Diäthyloxalat 4·67 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	100—61·2	56·4	
	—[1]	19	

c) Menge Resorzin 3·62 *g*. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	59·2	60·9	64·1
Temperatur der primären Krystallisation..	6	–2	—1

[1] In diesen Gebieten gelang uns die Erzielung einer Krystallisation aus den hochviskosen Schmelzen nicht.

Tabelle XXXIX.

System β-Naphtol—Diäthyloxalat.

a) Menge: β-Naphtol 3·74 *g*. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat ..	0·0	3·6	9·0	14·8	20·9	28·3	33·9
Temp. der prim. Krystallisation .	121·5	118	113	107	101	92	85
Gewichtsprozent Diäthyloxalat	37·8	44·4	50·1	55·4	59·7	61·7	70
Temp. der prim. Krystallisation...	79	69·3	60	51	42·5	39·5	24

b) Menge: Diäthyloxalat 2·71 *g*. Zusatz von β-Naphtol.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat	100	79·2	73·3	66·3	60·7
Temperatur der primären Krystallisation...	—[1]	—[1]	15	30	40

[1] In diesem Gebiet trat keine Krystallisation ein.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

VIII. Mitteilnng

Die Elektrolyse von Zinn-Zinklegierungen

Von

Robert Kremann und Otto Baukovac

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

Im Anschluß an die in den vorigen Mitteilungen beschriebenen Untersuchungen haben wir geschmolzene Zinn-Zinklegierungen elektrolysiert. Die Versuchsanordnung und Methodik der Versuche war grundsätzlich die gleiche, wie sie bei den analogen Arbeiten mit den übrigen Metallpaaren angewandt und in den früheren Mitteilungen beschrieben wurde. Nur bezüglich der Elektrolysiergefäße ist zu bemerken, daß an Stelle der in der Regel bei tiefer schmelzenden Legierungen verwendeten Kapillaren aus Hart- oder Weichglas solche aus Schamottemasse Verwendung fanden. Der Grund war der, daß im besonderen bei Zink-, sowie auch bei Kadmiumlegierungen die Glaskapillaren sich wenig zu den Elektrolysierversuchen eigneten, da sie ungemein häufig sprangen. Bezüglich der Herstellung der Schamottekapillaren sowie deren Füllung und Handhabung sei auf die Ausführungen in der VI. Mitteilung dieser Folge verwiesen.

Nur sei an dieser Stelle bemerkt, daß auch diesmal wieder die Rosenthaler Ton- und Schamotteindustrie bei Köflach in ungemein entgegenkommender Weise den Schamottemörtel kostenlos zur Verfügung gestellt und unsere Arbeit so erheblich gefördert hat, wofür wir ihr an dieser Stelle wieder unseren besten Dank sagen möchten.

Der Durchmesser der Kapillaren war 1·52 *mm*, die Länge 20 *cm*, so daß nach allen bisherigen Erfahrungen vermutet werden konnte, daß die Grenzlänge erreicht war. Zur Durchführung der Elektrolyse wurden die Schamottekapillaren in einem Gasofen auf eine Temperatur von 400° erhitzt, mit geschmolzener Zinn-Zinklegierung von bestimmter Zusammensetzung gefüllt, mit Eisenelektroden

---

[1] Monatsh. f. Chemie, *44*, 404 und 383, 1923, *45*, 133, 1924. Nernst-Festschrift, Z. phys. Chemie. *110*, 559, 1924.

versehen und nun durch je 4 Stunden der Elektrolyse unterworfen. Nach dem Erkalten unter Stromdurchgang, wurde die Kapillare zerschlagen, der freigelegte, mechanisch gereinigte Faden in einzelne Stückchen zerschnitten, diese fortlaufend numeriert und auf folgende Weise analysiert:

Die eingewogene Legierung (0·2 bis 0·5 *g*) wird im Becherglas mit 8 *cm*³ Salpetersäure (Dichte 1·5) übergossen und langsam 4 *cm*³ Wasser hinzugefügt. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung wird zum Sieden erhitzt, mit 50 *cm*³ siedendem Wasser verdünnt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird verascht, am Teklubrenner geglüht und als SnO_2 gewogen.

Die Ergebnisse der Versuche mit einer 50 Atom% Sn enthaltenden Legierung bei den angewandten Stromstärken von 4 bis 22·5 Amp. sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in Fig. 1 bis 4, in denen als Abszissen die Längen der einzelnen Stückchen der Legierung, als Ordinaten die zugehörigen Zinngehalte aufgetragen sind, graphisch dargestellt.

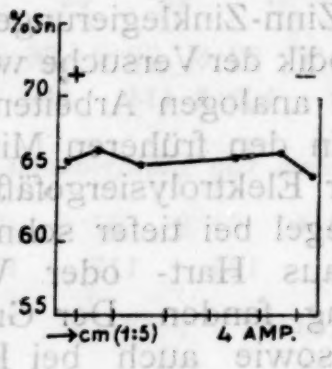


Fig. 1.

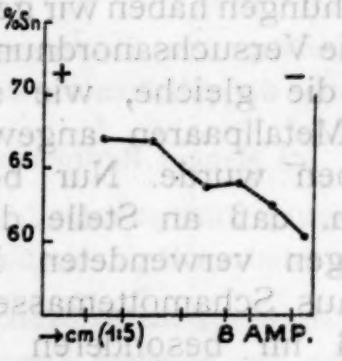


Fig. 2.

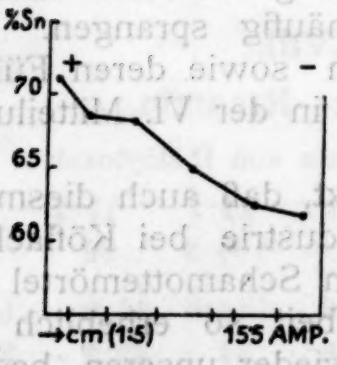


Fig. 3.

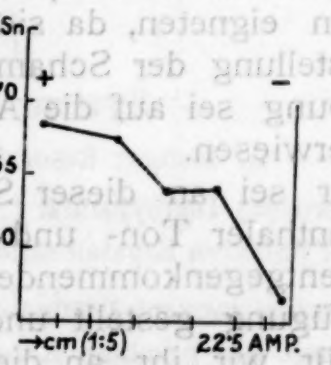


Fig. 4.

Tabelle I.

50 Atom% Sn, Stromstärke 4 Amp., Stromdichte 2·2 Amp/*mm*²

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	3·0	3·5	2·5	1·5
Einwage..	0·2193	0·3892	0·4003	—	0·3898	0·3017	0·2053
SnO_2	0·1827	0·3271	0·3318	—	0·3254	0·2524	0·1680
% Sn	65·61	66·20	65·30	—	65·75	66·00	64·46

Effekt = 1·7% Sn.

Tabelle II.

50 Atom% Sn, Stromstärke 8 Amp., Stromdichte 4·3 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	3·0	2·7	4·0	3·0	1·8	2·7	1·5
Einwage..	—	0·3323	0·4532	0·3312	0·1701	0·2651	0·1662
SnO_2	—	0·2826	0·3846	0·2686	0·1380	0·2098	0·1273
% Sn	—	66·98	66·84	63·86	63·90	62·33	60.33

Effekt = 6·7% Sn.

Tabelle III.

50 Atom% Sn, Stromstärke 15·5 Amp., Stromdichte 8·3 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·4	3·7	1·5	3	3
Einwage..	0·1506	0·2852	0·3599	0·3606	—	0·2797	0·3801
SnO_2	0·1360	0·2484	0·3119	0·2999	—	0·2233	0·3080
% Sn	71·13	68·60	68·26	65·51	—	62·87	62·19

Effekt = 8·9% Sn.

Tabelle IV.

50 Atom% Sn, Stromstärke 22·5 Amp., Stromdichte 12·3 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	2·6	2·2	3	4	3	2	1·8
Einwage..	0·2153	—	0·3731	0·4944	0·3007	—	0·1981
SnO_2	0·1873	—	0·3204	0·4029	0·2444	—	0·1428
% Sn	68·52	—	67·64	64·18	64·02	—	56·79

Effekt = 11·73% Sn.

Man sieht einmal, daß bei diesem Legierungspaar Elektrolyseneffekte eintreten, und zwar verschiebt sich das Zinn zur Anode, das Zink das Metall mit höherer Leitungskapazität zur Kathode. Verglichen mit der Größe der Effekte bei anderen niedrig schmelzenden Legierungspaaren, sind sie relativ klein, bei einer Stromdichte von 2·2 Amp/mm^2 sind sie der gleichen Größenordnung wie die Fehlergrenze.

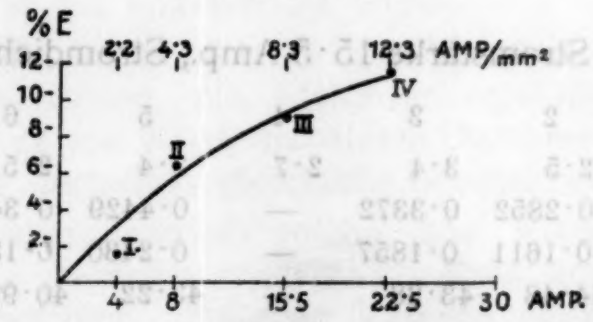


Fig. 5.

Wie man im besonderen aus Fig. 5 sieht, in der die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte E von der Stromdichte dargestellt erscheint, steigt, wie in allen übrigen untersuchten Fällen, der Elektrolyseneffekt mit steigender Stromdichte an und dürfte bei 25 bis 30 Amp/mm^2 der maximale Effekt erreicht sein.

Angeschlossen wurden noch einige Versuche bei einer konstanten Stromdichte von 8·3 Amp/mm^2 mit Zinn-Zinklegierungen von verschiedener Zusammensetzung. Diese Versuche sind in den Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Fig. 6 bis 8 graphisch dargestellt. Unter Einbeziehung des Versuches III mit der gleichen

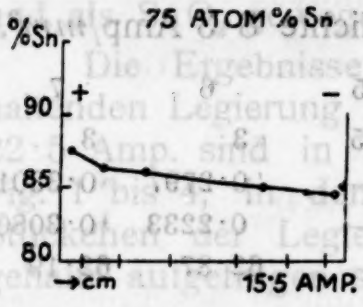


Fig. 6.

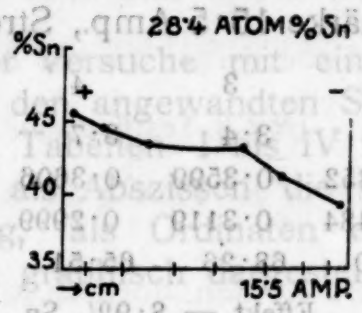


Fig. 7.

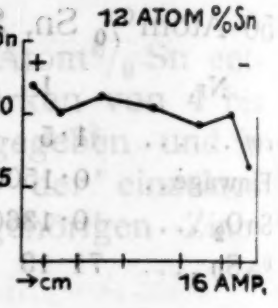


Fig. 8.

Stromdichte ist in Fig. 9 die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte vom Atom% Gehalt (gestrichelt) und Gewichts% Gehalt (ausgezogen) zur graphischen Darstellung gelangt.

Tabelle V.

75 Atom% Sn, Stromstärke 15·5 Amp., Stromdichte 8·3 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5	2·5	1·5
Einwage..	0·1875	0·3051	0·4290	—	0·3784	0·2422	0·1674
SnO_2	0·2083	0·3342	0·4679	—	0·4092	0·2605	0·1797
% Sn	87·50	86·28	86·00	—	85·18	84·72	84·55

Effekt = 3·0% Sn.

Tabelle VI.

28·4 Atom% Sn, Stromstärke 15·5 Amp., Stromdichte 8·3 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
cm	1·5	2·5	3·4	2·7	3·4	2·5	1·8	1·4
Einwage..	0·2739	0·2852	0·3372	—	0·4429	0·3477	—	0·1739
SnO_2	0·1584	0·1611	0·1857	—	0·2430	0·1806	—	0·0866
% Sn	45·55	44·48	43·38	—	43·22	40·92	—	39·22

Effekt = 6·3% Sn.

Tabelle VII.

12 Atom% Sn, Stromstärke 16 Amp., Stromdichte 8·7 Amp/mm^2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·3	3·3	3·9	3·1	1·5	1·5
Einwage..	0·1890	0·3009	0·4105	0·4294	0·4674	0·0874	0·0911
SnO_2	0·0528	0·0767	0·1110	0·1113	0·1148	0·0222	0·0192
% Sn	(21·99)	20·08	21·30	20·42	19·35	20·01	16·60

Effekt = 3·4% Sn.

Man sieht, daß die gleichatomige Legierung den größten Effekt zeigt, der sowohl bei steigendem Zink- als auch steigendem

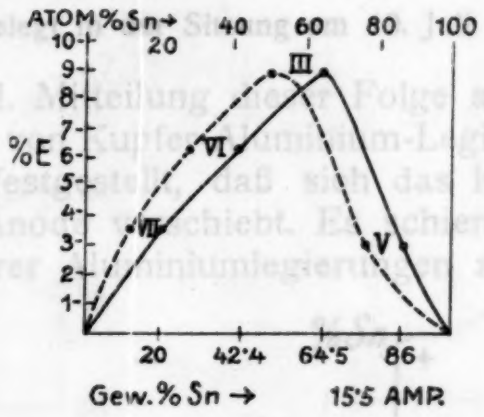


Fig. 9.

Zinngehalt abnimmt. Doch sind diese Änderungen nach beiden Seiten hin scheinbar nicht ganz konform.

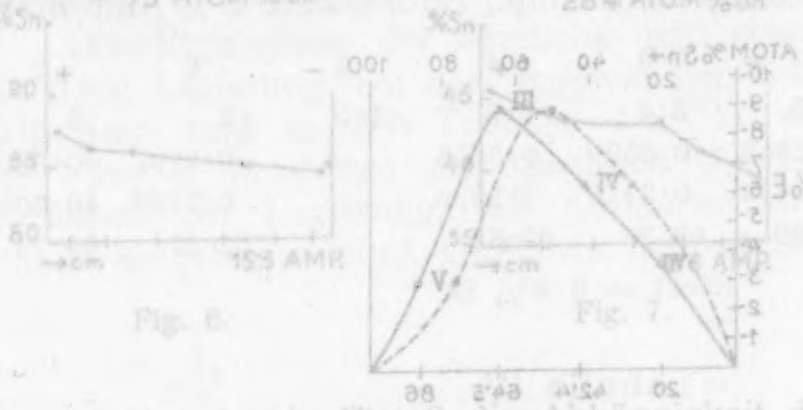


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Wie man im besonderen aus Fig. 7 sieht, in der die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte E von der Stromdichte dargestellt erscheint, steigt, wie in allen übrigen untersuchten Fällen, der Elektrolyseneffekt mit steigender Stromdichte an. Und dürfte bei 24 bis 30 Amp/mm^2 der maximale Effekt erreicht sein.

Angeschlossen wurden noch einige Versuche bei konstanten Stromdichte von 8·3 Amp/mm^2 mit Zinn-Zinklegierungen von verschiedener Zusammensetzung. Diese Versuche sind in den Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Fig. 6 bis 8 graphisch dargestellt. Unter Einbeziehung des Versuches III mit der gleichen

Man sieht, daß die gleichatomige Legierung den größten Effekt zeigt, der sowohl bei steigendem Zink- als auch steigendem

Stromdichte ist in Fig. 9 die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte vom Atom% Gehalt (gestrichelt) und Gewichts% Gehalt (ausgezogen) zur graphischen Darstellung gelangt.

Dem Angeführten nach dürfte also der Elektrolyseneffekt bei einer Stromdichte von 8·3 Amp/mm^2 und einer Stromstärke von 15·5 Amp. ein Maximum erreichen, wenn die Legierung 75 Atom% Sn enthält.

Doch sind diese Änderungen nach beiden Seiten hin scheinbar nicht ganz konform.

Tabelle V.

75 Atom% Sn, Stromstärke 15·5 Amp., Stromdichte 8·3 Amp/mm^2

Nr.	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5	2·5
Einwage	0·1875	0·3051	0·4290	—	0·3784	0·2422
SnO_2	0·2083	0·3342	0·4679	—	0·4002	0·2605
% Sn	97·50	96·28	96·00	—	85·15	84·72

Effekt = 8·0% Sn.

Tabelle VI.

28·4 Atom% Sn, Stromstärke 15·5 Amp., Stromdichte 8·3 Amp/mm^2

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
cm	1·5	2·5	3·4	2·7	3·4	2·5	1·8	1·4
Einwage	0·2739	0·2852	0·3372	—	0·4429	0·3477	—	0·1770
SnO_2	0·1584	0·1611	0·1857	—	0·2480	0·1906	—	0·0960
% Sn	45·65	44·48	42·28	—	43·22	40·92	—	39·22

Effekt = 6·3% Sn.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

IX. Mitteilung

Die Elektrolyse von Zinn-Aluminium-Legierungen

Von

Robert Kremann und Jakob Dellacher

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Wie in der VI. Mitteilung dieser Folge ausgeführt wird, läßt sich die Elektrolyse von Kupfer-Aluminium-Legierungen gut durchführen. Es wurde festgestellt, daß sich das Kupfer zur Kathode, das Aluminium zur Anode verschiebt. Es schien uns von Interesse, die Elektrolyse anderer Aluminiumlegierungen zu untersuchen.

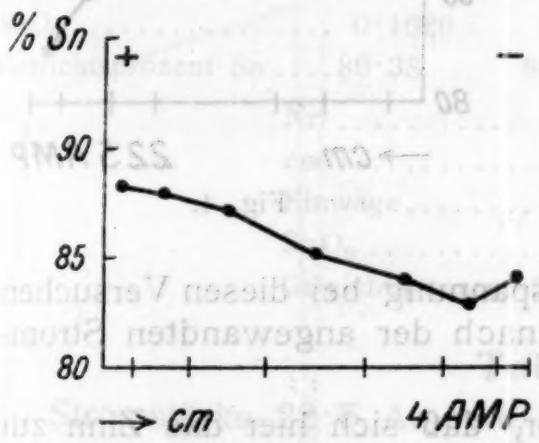


Fig. 1.

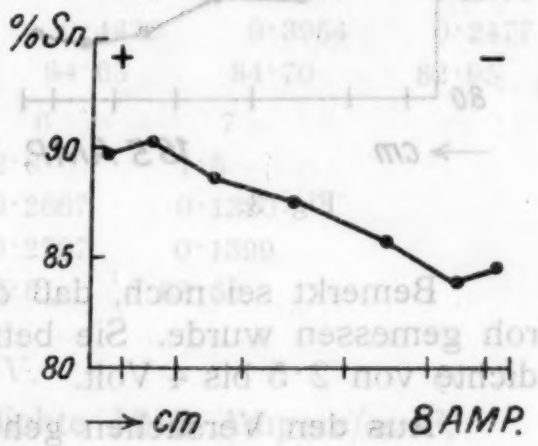


Fig. 2.

Es kam zunächst eine Zinn-Aluminium-Legierung mit einem Zinngehalt von rund 58·5 Atomprozent = 86% Gewichtsprozenten Sn zur Verwendung, die durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen wurde.

Die Arbeitsmethode war grundsätzlich die gleiche, wie sie gelegentlich der Elektrolysenversuche mit Kupferlegierungen sowie Blei-Silber-Legierungen angewendet wurde.

Als Heizofen diente der in der VI. Mitteilung dieser Folge beschriebene Elektroofen, als Elektrolysiergefäße die Schamotte-Kapillaren der Länge von 20 *cm* und einem Durchmesser von 1·52 *mm*, deren Darstellung dortselbst gleichfalls beschrieben erscheint.

Als Elektroden dienten solche aus Eisen, die Versuchstemperatur betrug zunächst rund 800°. Nach den jeweils bei verschiedenen Stromdichten, mit einer Versuchsdauer von 4 Stunden, durchgeführten Elektrolysen wurde der unter Stromdurchgang

erstarrte Metallfaden von der Schamottehülse befreit und stückweise vom Anoden- gegen das Kathodenende analysiert. Der Analysengang war kurz der folgende:

Die eingewogene Legierung (0·2 bis 0·5 *g*) wird im Becherglas mit 8 cm^3 Salpetersäure (d = 1·5) übergossen und langsam 4 cm^3 Wasser hinzugefügt. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung wird zum Sieden erhitzt, mit 50 cm^3 siedendem Wasser verdünnt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird verascht, am Teclubrenner geglüht und als SnO_2 gewogen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

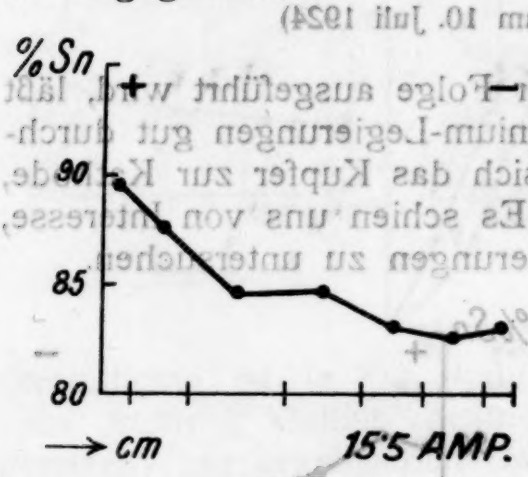


Fig. 3.

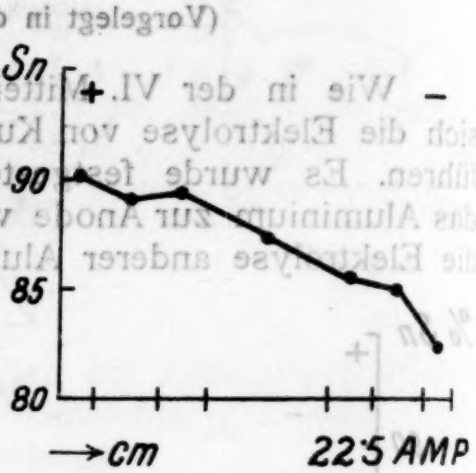


Fig. 4.

Bemerkt sei noch, daß die Badspannung bei diesen Versuchen roh gemessen wurde. Sie betrug je nach der angewandten Stromdichte von 2·5 bis 4 Volt.

Aus den Versuchen geht hervor, daß sich hier das Zinn zur Anode, das Aluminium zur Kathode verschiebt.

Tabelle I.

Stromstärke 4 Ampere, Stromdichte 2·2 Ampere/mm^2, Effekt = 4·4%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5
Einwage	0·1278	0·1963	0·3180	0·4029	0·2640
SnO_2	0·1434	0·2196	0·3477	0·4345	0·2816
Gewichtsprozent Sn	88·38	87·89	86·12	84·94	84·02

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·1785	0·1201
SnO_2	0·1876	0·1281
Gewichtsprozent Sn	82·78	84·01

Tabelle II.

Stromstärke 8 Ampere, Stromdichte = 4·3 Ampere/mm^2, Effekt = 5·4%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	2·9	4·7	3·8
Einwage	0·1633	0·2812	0·3456	0·4259	0·3186
SnO_2	0·1860	0·3223	0·3882	0·4740	0·3466
Gewichtsprozent Sn	89·71	90·28	88·47	87·66	85·69

Nr.	6	7
cm	2·5	1·0
Einwage	0·1509	0·0649
SnO_2	0·1604	0·0695
Gewichtsprozent Sn	83·75	84·31

Tabelle III.

Stromstärke 15·5 Ampere, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = 5·9%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	4·5	3·5	2·7
Einwage	0·1433	0·2551	0·4125	0·3677	0·2352
SnO_2	0·1626	0·2830	0·4432	0·3954	0·2477
Gewichtsprozent Sn	89·38	87·38	84·63	84·70	82·95

Nr.	6	7
cm	2·8	1·5
Einwage	0·2667	0·1320
SnO_2	0·2797	0·1399
Gewichtsprozent Sn	82·61	83·50

Tabelle IV.

Stromstärke 22·5 Ampere, Stromdichte 12·3 Ampere/mm^2, Effekt = 7·9%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·8	2·7	2·2	5·5	2·0
Einwage	0·2220	0·2995	0·2106	0·5733	0·1932
SnO_2	0·2539	0·3381	0·2387	0·6352	0·2098
Gewichtsprozent Sn	90·08	88·92	89·28	87·27	85·52

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·2565	0·1247
SnO_2	0·2771	0·1306
Gewichtsprozent Sn	85·08	82·49

Die maximalen Elektrolyseneffekte steigen mit steigender Stromdichte besonders rasch an und nähern sich alsbald assymptotisch einem Grenzwert, der bei 7·5% liegen dürfte und bei Stromdichten von 12·3 Ampère/mm^2 bereits erreicht sein dürfte, wie Fig. 5 es zeigt.

Die Effekte sind also relativ nicht sehr groß. Immerhin haben wir es versucht, bei einer Stromdichte von 8·3 Ampere/mm^2 den Einfluß der Temperatur auf die Größe der Elektrolyseneffekte zu studieren.

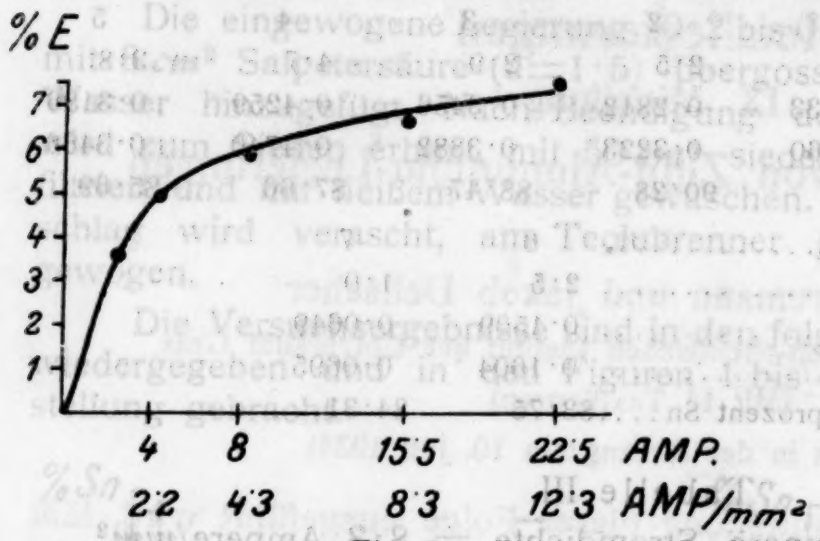


Fig. 5.

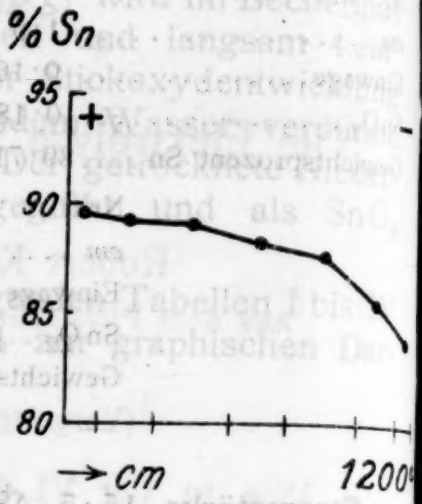


Fig. 6.

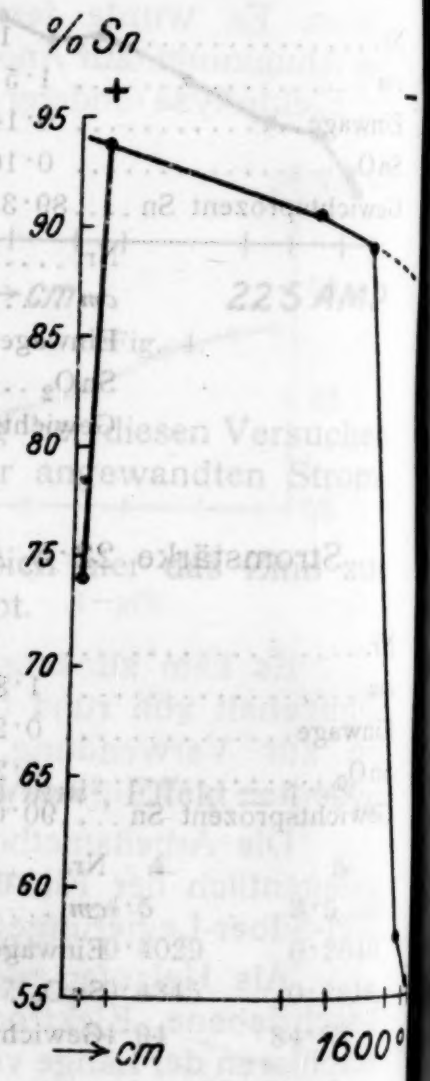


Fig. 8.

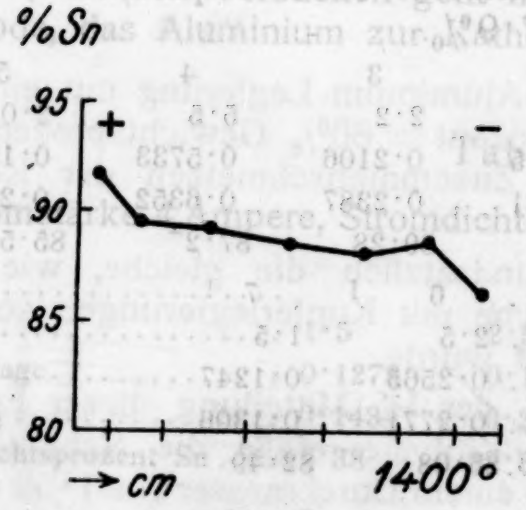


Fig. 7.

Derselbe betrug bei 8·3 Ampere/mm^2 und 800° 5·9% Sn.

Es wurden außer dem obbeschriebenen Versuche Nr. III bei 800° Versuche bei 1200°, 1400° und 1600° angestellt.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Figuren 6 bis 8 graphisch dargestellt.

Tabelle V.

Temperatur 1200°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = 5·7%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	2·6	3·5
Einwage	0·1365	0·2554	0·3647	0·2210	0·2611
SnO_2	0·1554	0·2898	0·4122	0·2476	0·2894
Gewichtsprozent Sn	89·67	89·38	89·02	88·25	87·30

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·2445	0·1523
SnO_2	0·2652	0·1625
Gewichtsprozent Sn	85·43	84·04

Tabelle VI.

Temperatur 1400°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = 5·5%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·8	3·4	3·5
Einwage	0·1997	0·3135	0·3482	0·3445	0·4011
SnO_2	0·2326	0·3559	0·3946	0·3879	0·4488
Gewichtsprozent Sn	91·75	89·42	89·26	88·68	88·14

Nr.	6	7
cm	2·5	2·0
Einwage	0·3712	0·1584
SnO_2	0·4183	0·1735
Gewichtsprozent Sn	88·77	86·28

Tabelle VII.

Temperatur 1600°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = zirka 6%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	0·7	1·3	8	1·9	3·3
Einwage	0·0483	0·0952	—	0·1066	0·1765
SnO_2	0·0454	0·1141	—	0·1224	0·1998
Gewichtsprozent Sn	74·03	93·72	—	90·44	89·17

Nr.	6	7
cm	1·5	0·8
Einwage	0·1058	0·0743
SnO_2	0·0780	0·0524
Gewichtsprozent Sn	58·07	55·55

Wie man sieht, ändert eine Temperatursteigerung um 400° den Elektrolyseneffekt nur relativ wenig. Man beobachtet eine Abnahme um etwa 0·2%, die also gewiß in der Fehlergrenze liegt. Bei der Steigerung der Versuchstemperatur um weitere 400° werden

jedoch die durch Zinnverdampfung bedingten Fehler so groß, daß die Zusammensetzungskurve (Fig. 8) nicht mehr den normalen Verlauf zeigt, sondern an beiden Elektrodenenden auf sekundäre Zinnverluste deutet.

Wenn man die Werte an den Elektrodenenden, an denen die Zinnverluste möglich sind, verwirft und nur den mittleren Teil der Legierung zugrunde legt und nach den Elektrodenenden die Zinngehalte extrapoliert, resultiert ein Wert von zirka 6% für den Effekt, der sich von dem bei 800° und 1200° abgeleiteten nur wenig unterscheidet.

Bei dem Versuch bei 1400° lassen sich die Zinnverluste an den Elektrodenenden noch vermeiden. Wie Fig. 7 zeigt, ist die Änderung der Zusammensetzung von einem nach dem anderen Elektrodenende hier die ganz normale.

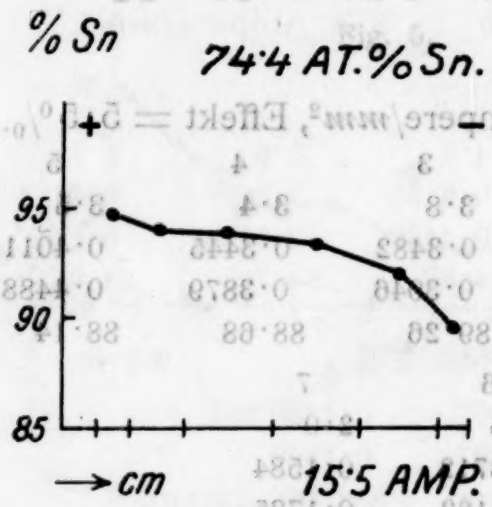


Fig. 9.

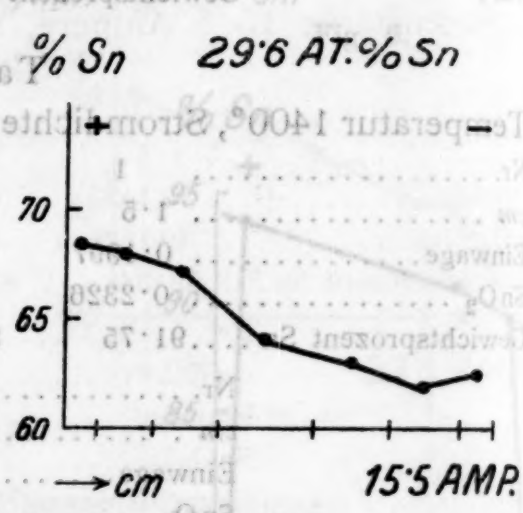


Fig. 10.

Der Effekt entspricht 5·5% Sn. Wir sehen also, daß auch in diesem großen Temperaturintervall die Effekte von der Temperatur nur in ganz geringem Maße abhängen können und die Tatsache, daß viele der hochschmelzenden Legierungen geringere Elektrolysen-effekte cet paribus aufweisen, als niedriger schmelzende Legierungen eher auf die Individualität des angewandten Legierungspaares zurückzuführen sein wird, als auf die hohe Temperaturlage als solche. Es ist möglich, daß sich der Temperatureinfluß schärfer fassen lassen dürfte bei einem Legierungspaar, das an und für sich überhaupt höhere Effekte zeigt.

Schließlich haben wir noch die Abhängigkeit der Elektrolysen-effekte von der Zusammensetzung der Zinn-Aluminium-Legierung bei einer Stromdichte von 8·3 Ampere/mm^2 und einer Temperatur von 800° untersucht. Die Ergebnisse zweier Versuche mit Legierungen mit 65·2 Gewichtsprozent = 29·6 Atomprozent Sn, beziehungsweise 92·2 Gewichtsprozent = 74·4 Atomprozent Sn sind in den Tabellen VIII bis IX wiedergegeben, beziehungsweise in den Fig. 9 bis 10 graphisch dargestellt.

Tabelle VIII.

74·4 Atomprozent Sn, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = 5%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	1·5	2·6	3·9	4
Einwage	—	0·1167	0·1995	0·3272	0·3172
SnO_2	—	0·1403	0·2385	0·3907	0·3772
Gewichtsprozent Sn	—	94·70	94·16	94·05	93·67

Nr.	6	7
cm	3·4	1·5
Einwage	0·2232	0·0988
SnO_2	0·2610	0·1125
Gewichtsprozent Sn	92·11	89·69

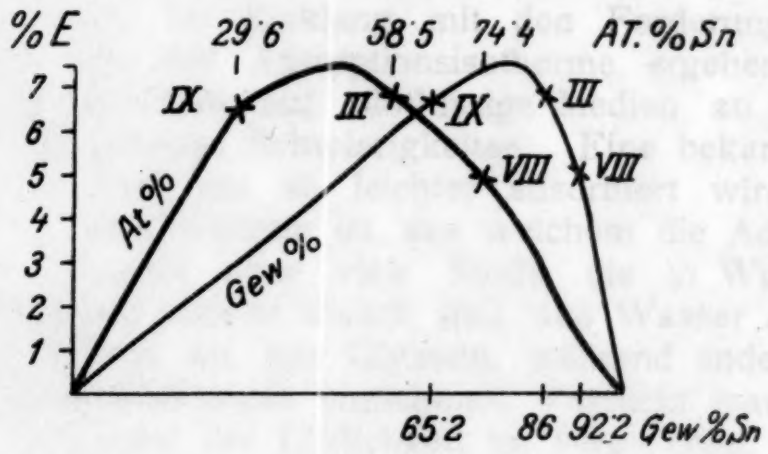


Fig. 11.

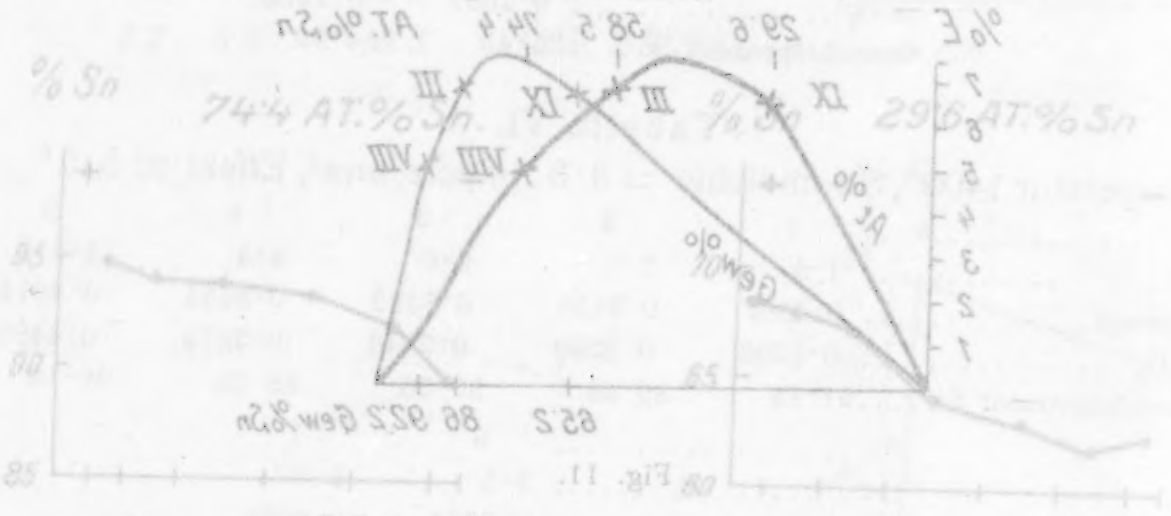
Tabelle IX.

29·6 Atomprozent Sn, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm^2, Effekt = 6%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·0	4·2	3·5
Einwage	0·1395	0·2260	0·2224	0·2950	0·1818
SnO_2	0·1211	0·1946	0·1892	0·2403	0·1457
Gewichtsprozent Sn	68·39	67·82	67·02	64·16	63·12

Nr.	6	7
cm	3·3	1·5
Einwage	0·2552	0·1177
SnO_2	0·2008	0·0933
Gewichtsprozent Sn	61·98	62·44

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Effekte von der Zusammensetzung der Legierungen in Fig. 10 ersieht man bei Einbeziehung des Versuches mit der 58·5 Atomprozent Sn enthaltenden Legierung (siehe Tabelle III und Fig. 3), daß das Maximum der Effekte bei einer Legierung mit 50 Atomprozent Sn liegen dürfte.


74·4 AT.% Sn
29·6 AT.% Sn
15·5 AMP.
15·5 AMP.
cm
cm

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien

Von

G. Weißenberger und H. Waldmann

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Die Adsorption an Kohle aus Flüssigkeiten mit geringer innerer Reibung ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen und wurde stets im Einklang mit den Forderungen befunden, welche sich aus der Adsorptionsisotherme ergeben. Sucht man jedoch diese Resultate auf zähflüssige Medien zu übertragen, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten. Eine bekannte Regel besagt, daß ein Stoff um so leichter adsorbiert wird, je weniger löslich er in dem Medium ist, aus welchem die Adsorption stattfindet. Nun werden aber viele Stoffe, die in Wasser leicht, in Glyzerin hingegen schwer löslich sind, aus Wasser an Kohle weit besser festgehalten als aus Glyzerin, während andere zähflüssige Medien Zwischenstellungen einnehmen. Versucht man, die Adsorptionswerte auf Grund der Löslichkeit zu vergleichen, so erhält man keine Übereinstimmung und man wird zur Annahme geführt, daß in solchen Flüssigkeiten auch noch andere Umstände mitspielen.

Die Adsorption soll weiters groß sein in Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung, hingegen gering in solchen mit kleiner Oberflächenspannung. Nun ist für Wasser bei 20° $\sigma = 72{\cdot}7$, für Glyzerin bei derselben Temperatur $\sigma = 65$, man sollte also ungefähr gleiche Adsorptionswerte erwarten, was durch die Erfahrung nicht bestätigt wird.

Es drängt sich die Vermutung auf, daß die Unstimmigkeiten, welchen man bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien begegnet, nur scheinbar bestehen und dadurch hervorgerufen sind, daß der Einfluß der hohen inneren Reibung in diesen Flüssigkeiten sich in überwiegendem Maße geltend macht. Die vorliegende Untersuchung wurde daher in der Absicht unternommen, festzustellen, inwieweit die Adsorption aus zähflüssigen Medien sich durch bekannte Gesetze beschreiben läßt.

Die wichtigste Aufgabe war, zu prüfen, ob die Adsorptionsisotherme auch für zähe Medien Geltung behält. Als Adsorptiv wurde Jod gewählt. Ein gemessenes Volumen der in Untersuchung genommenen zähen Flüssigkeit wurde mit einer gewogenen Menge Kohle geschüttelt und nachher bestimmte man in einem aliquoten Teil nach Entfernung des Adsorbens durch Titration den Jodgehalt der Lösung.

Die Kohle stellte ein feines Pulver dar, dessen Entfernung aus der viskosen Flüssigkeit, in welcher die Adsorption stattgefunden hatte, rasch geschehen mußte, wenn man den Augenblickswert der Adsorption im Moment der Unterbrechung des Versuches erhalten wollte. Es stellte sich bald heraus, daß das Zentrifugieren zu lange Zeit in Anspruch nahm und wir entschlossen uns, eine Filtereinrichtung zu benützen. In ähnlicher Weise machte das Abmessen der Flüssigkeiten Schwierigkeit, da die zähen Medien an der Wand der Pipette haften blieben und die Meßgenauigkeit beeinflußten. Die Versuche wurden daher in folgender Weise vorgenommen:

Die viskose Jodlösung wurde in ein Rohr gebracht, das mit einer Einteilung versehen war und durch Auffüllen bis zu einer bestimmten Marke gemessen. Dadurch konnte das gleiche Volumen stets mit großer Genauigkeit gemessen werden, um so mehr, als die Röhre nach der Füllung einige Zeit in einem Thermostaten belassen wurde, worauf die letzten Tropfen hinzugefügt wurden. Man brachte nun die gewogene Menge Kohle in das Rohr, verschloß es und befestigte es an der Schüttelmaschine, die aus einem mit Klammern versehenen Rad bestand, das durch eine kleine Wasserturbine mit geeigneter Übersetzung langsam gedreht wurde. Die Drehung mußte langsam sein, da sonst die zähen Flüssigkeiten an der Gefäßwand haften blieben und nicht abliefen. Wenn der Versuch unterbrochen werden sollte, nahm man das Rohr von der Schüttelmaschine und filtrierte dessen Inhalt unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe durch einen Trichter mit eingeschmolzener Siebplatte, die mit einem Scheibchen Filtrierpapier und mit einer dünnen Schichte von Asbest bedeckt war. Unter die Trichteröffnung innerhalb des Saugkolbens war eine Eprouvette gestellt, welche die von der Kohle befreite viskose Lösung auffing.

In ähnlicher Weise wie bei Beginn des Versuches, nur in kleineren Dimensionen, wurde nun aus dem Inhalt des Reagensglases ein kleines Röhrchen gefüllt, das geeicht war. Dieses Gefäß entleerte man nachher in den Titrierkolben und spülte es mit einer Flüssigkeit nach, die mit der untersuchten in jedem Verhältnis mischbar war. Auf diese Weise gelang es, die Fehler durch Abmessen in Pipetten vollständig auszuschalten.

Die Viskosität der verwendeten Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Ostwald'schen Kapillarviskosimeters bestimmt, dessen Durchlaufzeit für Wasser 7 Sekunden bei 18° C. betrug. Die angegebenen Werte sind auf Wasser = 1 bezogen.

Als zähflüssige Medien wurden drei Stoffe möglichst verschiedener chemischer Zusammensetzung gewählt, um einen eventuellen Einfluß der chemischen Konstitution als konstanten Fehler auszuschalten.

Es waren:

1. Glyzerin. Ein chemisch reines Produkt, von der Schicht-A. G. in Wien zur Verfügung gestellt. Das spez. Gewicht betrug bei 15° C. 1·23, was einem Wassergehalt von 15·5% entspricht. Die Viskosität des Präparates war, wie oben angegeben, auf Wasser bezogen 120·1.

2. Cyklohexanol. Das Präparat war chemisch rein von der Riedel A. G. in Rotleben (Anhalt) hergestellt und uns durch Vermittlung der Firma D. L. Schön in Wien überlassen worden. Seine Zähigkeit betrug 16·1.

3. Phtalsäure-*n*-dibutylester. Dieses Produkt wurde von uns zum Zweck der vorliegenden Untersuchung erstmalig hergestellt aus Phtalsäureanhydrid und *n*-Butylalkohol, in bekannter Weise am Rückflußkühler unter Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Es war im Vakuum destilliert und stellte eine wasserhelle, zähe Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·49 bei 18° C. dar, deren Viskosität 13·5 betrug.

Hinsichtlich der Durchführung der Titration mag noch erwähnt werden, daß im Glyzerin sofort nach Zusatz von Stärke titriert werden konnte, da es ein Lösungsmittel für Jodkalium darstellt. Die beiden anderen Flüssigkeiten lösen Jodkalium nicht. Daher wurde in diesen Fällen nach der Überführung der Lösung in den Titrierkolben mit einer wässerigen Jodkaliumlösung versetzt und geschüttelt, worauf die Titration in der gewohnten Weise erfolgen konnte.

Die Wirksamkeit einer Kohle als Adsorptionsmittel hängt bekanntlich vom Ausgangsmaterial und vom Herstellungsverfahren ab. Es ist daher für das Resultat nicht gleichgültig, mit welcher Kohle man arbeitet und es könnte der Fall sein, daß bei Verwendung von nur einer einzigen Kohlensorte ein konstanter Fehler in die Ergebnisse eingeführt wird. Um diesem Umstand vorzubeugen, wurden Adsorptionskohlen von möglichst verschiedener Herkunft herangezogen, bei denen sowohl Rohstoff als auch Herstellungsweise gänzlich voneinander unterschieden waren:

1. Sorboid I und II, beigestellt von der Gesellschaft für chemische Produktion in Mannhein-Waldhof. Rohstoff: Zellstofflauge. Feines Pulver.

2. Sanasorben, von D. Adler, Wien. Pflanzenkohle, die in ähnlicher Weise hergestellt ist wie die Präparate Sorboid. Pulver.

3. *A*-Kohle der Farbwerke Bayer u. Co., Elberfeld. Rohstoff: Holz. Das Präparat war körnig und wurde vor Verwendung gepulvert.

4. Norit, belgische Kohle, beigestellt von der Compagnie Générale Brégeat, Paris. Rohstoff: Holz. Körniges Produkt, welches zerkleinert wurde.

5. Adsorptionskohle 1 und 2, beigestellt von der österreichischen Bundesfabrik Blumau. Rostoff: Kalziumkarbid. Feines Pulver.

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß sich alle vorgenannten Kohlen qualitativ gleichartig verhalten, während quantitativ bedeutende Unterschiede bestehen. Es war daher nicht erforderlich, alle Versuche unter Heranziehung sämtlicher Kohlenmuster durchzuführen, sondern es genügte das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Kohlen untereinander aufzuklären und die Mehrzahl der Versuche nur mit einem einzigen Kohlenpräparat zu verfolgen. Zu diesem Zweck wählte man das Präparat Sorboid II, dessen Wirksamkeit besonders groß war. Im nachfolgenden ist also stets, wenn die Angabe über die verwendete Kohle fehlt, der betreffende Versuch mit Sorboid II durchgeführt worden. Andere Kohlen werden in jedem Fall ausdrücklich angeführt.

Es handelte sich zunächst darum, festzustellen, ob die Adsorption aus zähen Medien zu einem Gleichgewichtszustand führt und wie derselbe erreicht wird. Schon die ersten Versuche zeigten, daß man dabei mit längeren Zeiten zu rechnen haben werde als sonst bei Adsorptionsreaktionen und es war daher notwendig, sich zu überzeugen, daß sich der Jodtiter der Glyzerinlösung während der Versuchszeit nicht ändert. Man stellte daher einen Blindversuch an, in welchem die Glyzerin-Jodlösung 14 Stunden lang in der oben beschriebenen Weise geschüttelt, nachher durch das Filter gegossen und titriert wurde. Die Filtration fand statt, um eine eventuelle Jodadsorption an den Filtermaterialien konstatieren zu können. Es zeigte sich jedoch, daß der Jodtiter der Lösung nach dieser Behandlung konstant geblieben war, demnach waren Fehler durch chemische Reaktionen nicht zu befürchten.

In den nachstehend wiedergegebenen Versuchen mit Kohle betrug der Titer der Glyzerin-Jodlösung 0·007004 *g J* pro Kubikzentimeter, der Titer der Thiosulfatlösung 0·01274 *g J* pro Kubikzentimeter. Angewandte Menge: 25 *cm³* Glyzerin-Jodlösung. Kohleeinwage 0·0406 *g*.

In der Tabelle 1 bezeichnet t die Dauer des Schüttelns in Minuten, x' die adsorbierte Jodmenge und m die Kohleneinwage, beides in Grammen.

Tabelle 1.

t	$\frac{x'}{m}$
2·5	0·267
10·0	0·345
20·0	0·408

Tabelle 2.

t	$\frac{x'}{m}$
90	0·288
270	0·288
1080	0·288

Gleichgewicht ist also nach 20 Minuten noch nicht eingetreten, der Titer der Glyzerinlösung ändert sich noch. Daher wurde eine zweite Versuchsreihe mit längerer Versuchsdauer durchgeführt. Der Titer der Glyzerinlösung betrug 0·007055 *g* Jod pro Kubikzentimeter, der Titer der Thiosulfatlösung war wie oben, die Kohleneinwage 0·0751 *g* auf 25 cm^3 (Tabelle 2).

Trägt man die Resultate graphisch auf, so zeigt sich, daß die Adsorption nach etwa $1^1/_2$ Stunden beendet ist. Um zu erkennen, ob es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, wurde der Versuch gemacht, den gleichen Punkt von der anderen Seite her zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurden in einem Schüttelrohr 50 cm^3 einer 0·01390 = molaren Glyzerin-Jodlösung mit 0·5239 *g* Kohle 2 Stunden lang geschüttelt. In einem zweiten Rohr wurden 25 cm^3 einer 0·02779 = molaren Lösung ebenfalls mit 0·5239 *g* Kohle während der gleichen Zeit behandelt, dann mit 25 cm^3 reinem Glyzerin versetzt und noch eine Stunde geschüttelt. In beiden Fällen ergab sich nach dem Entfernen des Adsorbens eine Konzentration von 0·005017 Mol pro Liter. Die Adsorption führt also zu einem Gleichgewichtszustand.

Auf Grund dieser Feststellung konnte zur Ermittlung geschritten werden, ob die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme gültig ist. Gleiche Mengen Glyzerin-Jodlösung wurden mit verschiedenen Mengen von Kohle 2 Stunden lang geschüttelt und nachher titriert. Der Titer der Glyzerinlösung war der gleiche wie in der zweiten Versuchsreihe, 0·007055. In der Tabelle 3 bedeutet *c* die Endkonzentration, ausgedrückt in Mol pro Liter und *x* ist die adsorbierte Jodmenge, üblicherweise in Millimol angegeben, *m* ist die Kohleneinwage in Grammen.

Tabelle 3.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·3401	0·0010	0·39	0·44	— 0·05
0·2736	0·0016	0·48	0·51	— 0·03
0·1585	0·0045	0·73	0·72	+ 0·01
0·1020	0·0094	0·90	0·91	— 0·01
0·0723	0·0130	1·02	1·02	± 0·00
0·0534	0·0164	1·07	1·09	— 0·02
0·0475	0·0172	1·11	1·11	± 0·00
0·0380	0·0192	1·14	1·15	— 0·01
0·0245	0·0221	1·16	1·21	— 0·05

Trägt man die logarithmischen Werte von c und $\frac{x}{m}$ in ein Koordinatensystem ein, so zeigt sich, daß die erhaltenen Punkte sehr angenähert auf einer Geraden liegen, wie es die Freundlich'sche Gleichung verlangt. Ermittelt man mit Hilfe des Satzes am Zweistrahl das Mittel von $lg\,\alpha$, so ergibt sich:

$$lg\,\alpha = 0{\cdot}629 \qquad \alpha = 4{\cdot}26 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}330.$$

Man setzt diese Werte in die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha\, c^{\frac{1}{n}}$$

ein und erhält daraus $\frac{x}{m}$ ber. In Tabelle 3 finden s ch diese Werte neben den beobachteten eingesetzt und die letzte Vertikalreihe enthält die Abweichungen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist vorzüglich, insbesonders in den mittleren Werten. Die Adsorptionsisotherme hat also auch für das hochviskose Glyzerin Gültigkeit.

Die mit Glyzerin angestellten Versuche wurden mit Cyklohexanol wiederholt. Der Blindversuch zeigte jedoch hier, daß der Titer auch beim Aufbewahren der Lösung im Dunkeln nicht konstant blieb, sondern ständig, wenn auch wenig, zurückging. Es erwies sich als erforderlich, den Titer vor jedem Versuch neu zu stellen und ihn bei Dauerversuchen von Zeit zu Zeit zu kontrollieren. Die Zeit der Gleichgewichtseinstellung ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle. Der Titer der Cyklohexanol-Jodlösung betrug 0·001361 *g* Jod pro Kubikzentimeter, der der Thiosulfatlösung 0·009859 *g* Jod pro Kubikzentimeter, die Kohleneinwage 0·0656 *g* pro 35 cm^3 (Tabelle 4):

Tabelle 4.

t	$\frac{x'}{m}$
1	0·063
10	0·074
20	0·076
60	0·084
120	0·084

Das Gleichgewicht wird nach etwa 1 Stunde erreicht. Die Werte von $\frac{x}{m}$ ergeben sich wie nachstehend zusammengefaßt (Tabelle 5). Der Wert der Konstanten errechnet sich aus diesen Daten zu:

$lg\,\alpha = -\,0{\cdot}0508 \qquad \alpha = 0{\cdot}890 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}383$

In die Gleichung der Adsorptionsisotherme eingesetzt, erhält man die Werte von $\frac{x}{m}$ ber., welche in Tabelle 5 aufgenommen

Tabelle 5.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·4218	0·00030	0·058	0·040	+ 0·018
0·1703	0·00238	0·082	0·088	— 0·006
0·1396	0·00287	0·099	0·094	+ 0·005
0·0572	0·00397	0·104	0·107	— 0·003

erscheinen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten von $\frac{x}{m}$ beweist, daß die Adsorption an Kohle aus Cyklohexanol ebenso wie die aus Glyzerin der Freundlich'schen Formel genügt, wiewohl Cyklohexanol zähflüssig ist.

Die entsprechenden Daten für den Phtalsäureester sind in den Tabellen 6 und 7 enthalten. Der Blindversuch mit dem Ester zeigte, daß der Titer ebenso wie bei der Glyzerin-Jodlösung konstant bleibt. Für die Gleichgewichtsermittlung wurde eine Ester-Jodlösung vom Titer 0·001420 *g* Jod pro Kubikzentimeter verwendet 1 cm^3 der Thiosulfatlösung entsprach 0·01258 *g* Jod, die Kohleneinwage war 0·07 *g* pro 35 cm^3 (Tabelle 6).

Tabelle 6.

t	$\frac{x'}{m}$
60	0·214
180	0·239
300	0·239
420	0·239

Beim Phtalsäureester wird das Gleichgewicht erst nach 3 Stunden erreicht. Man ist versucht, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit der Viskosität der Medien, aus denen adsorbiert wird, in Beziehung zu setzen, doch trifft dies offenbar nicht vollkommen zu. Die innere Reibung ist für den Phtalsäureester geringer als für das Cyklohexanol, und dennoch stellt sich das Gleichgewicht bei diesem rascher ein, andrerseits besitzt das Glyzerin, bei welchem das Gleichgewicht in einer dazwischen liegenden Zeit erreicht ist, eine wesentlich höhere Zähigkeit als beide anderen Medien. Es scheinen hier noch andere Umstände mitzuspielen, vielleicht die Molekülgröße der chemischen Verbindung oder die Adsorption der viskosen Flüssigkeiten an der Oberfläche der Kohle.

Tabelle 7 enthält alle Zahlenergebnisse, welche zur Berechnung der Isotherme erforderlich sind. Aus ihnen folgt für $lg\,\alpha = 1 \cdot 125$, $\alpha = 13 \cdot 3$ und $\frac{1}{n} = 0 \cdot 445$. Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so zeigt das derart berechnete $\frac{x}{m}$ eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen (Tabelle 7).

Tabelle 7.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·1326	0·00010	0·20	0·22	— 0·02
0·0795	0·00040	0·32	0·41	— 0·09
0·0311	0·00109	0·70	0·64	+ 0·06
0·0258	0·00159	0·75	0·76	— 0·01
0·0165	0·00248	0·90	0·92	— 0·02
0·0044	0·00436	1·23	1·19	+ 0·04

Das Resultat dieser Bestimmungen läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß auch bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien die Isotherme gilt. Die Untersuchungen waren damit auf eine sichere Basis gestellt. Es war nun schon eingangs erwähnt worden, daß die aus Glyzerin adsorbierten Substanzmengen in der Menge nicht den Erwartungen entsprachen. Es ergab sich jedoch, daß die Substanzmenge, welche adsorbiert wird, mit abnehmender Zähigkeit ansteigt. Die Versuche, welche so vorgenommen wurden, daß man die zähe Flüssigkeit mit einer geeigneten anderen von geringer innerer Reibung verdünnte, zeigten, daß der Gleichgewichtswert in ganz bestimmter Weise von der Viskosität des Gemisches abhängig ist.

Man stellte durch sorgfältige Titration eine wässerige Jodlösung und eine Lösung von Jod in Glyzerin von gleichem Titer dar, 1 cm^3 entsprechend 0·003549 g Jod. Diese Lösungen konnten beliebig mit einander gemischt werden. Da hierbei weder Dilatation noch Kontraktion eintritt, blieb auch der Titer der Mischung konstant. Die Viskosität der Mischung wurde mit Hilfe des Kapillarviskosimeters bestimmt. 35 cm^3 jeder Mischung behandelte man 2 Stunden lang mit etwa 0·07 g Kohle, wobei man sich bemühte, möglichst gleiche Einwagen zu treffen. Nach 2 Stunden wurde filtriert und titriert, gleichzeitig wurden Parallelversuche mit kürzerer und mit längerer Schütteldauer vorgenommen. Es zeigte sich, daß jeder Verdünnung ein ganz bestimmter Gleichgewichtswert zukommt,

Tabelle 8.

η	$\frac{x}{m}$
120·1	0·89
52·5	0·93
38·5	1·07
26·6	1·24
15·4	1·44
11·9	1·82
4·7	2·70
3·1	3·30
1·5	4·62
1·3	5·11
1·0	6·04

der von beiden Seiten her einstellbar ist und um so rascher erreicht wird, je verdünnter die Glyzerin-Wassermischung ist. Die Gleichgewichtswerte nehmen regelmäßig zu und besitzen ein Maximum in der wässerigen Jodlösung (Tabelle 8).

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Kurve, die den Charakter einer Hyperbel besitzt.

Ähnlich wie bei Glyzerin wurden die Versuche bei Cyklohexanol durchgeführt. Als Verdünnungsmittel diente eine Lösung von Jod in Benzol, deren Titer mit dem der Jodlösung in Cyklohexanol identisch war. Da auch beim Mischen von Benzol mit Cyklohexanol keine Volumsänderung vor sich geht, konnte jedes beliebige Verhältnis eingehalten werden. Der Titer beider Lösungen betrug 0·00136 g Jod pro Kubikzentimeter. Bei den Mischungen von Benzol mit Cyklohexanol mußten alle Operationen, wie Filtration, Viskositätsbestimmung usw. unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln

vorgenommen werden, um ein Verdunsten des Benzols und damit eine Änderung des Mischungsverhältnisses zu verhindern. 35 cm^3 der Mischung behandelte man $1^1/_2$ Stunden lang mit möglichst gleichen Kohleneinwagen, etwa 0·07 *g* und kontrollierte den erreichten Gleichgewichtszustand durch Parallelbestimmungen von kürzerer und längerer Versuchsdauer. Die Werte, welche sich hierbei ergaben, sind in Tabelle 9 festgehalten.

Zur Mischung mit dem Phtalsäureester konnte ebenfalls eine Jodbenzollösung Anwendung finden. Der Titer beider Lösungen war 0·00142 *g* Jod pro Kubikzentimeter. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Cyklohexanol, mit Ausnahme der Schütteldauer, die hier natürlich 3 Stunden betrug. Die Resultate enthält Tabelle 10.

Tabelle 9.

η	$\frac{x}{m}$
16·1	0·33
9·8	0·37
3·9	0·54
3·5	0·54
1·6	0·95
1·4	1·15
0·9	1·23

Tabelle 10.

η	$\frac{x}{m}$
13·5	0·94
7·6	0·97
3·8	0·99
1·5	1·04
0·9	1·23

Es erübrigt sich, zu erwähnen, daß auch in diesem Falle Kontrollbestimmungen über längere Zeit die Erreichung des Gleichgewichtszustandes erhärteten.

Hier sei einer Betrachtung gedacht, die der Anlaß zu weiteren Kontrollversuchen war. Beim Filtrieren des Phtalsäureesters wurde wiederholt die Bemerkung gemacht, daß die Kohle durch das Filter lief, wiewohl sie vor dem Schütteln leicht filtrierbar war. Das Pulver war feiner geworden und man mußte besonders dichte Filter vorsehen. Es war nun der Verdacht gegeben, daß der Ester, der wie alle Phtalsäuredialkylester ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze, Lacke usw. darstellt, auf die Kohle einwirkt und ihre Adsorptionsfähigkeit verändert. Infolgedessen wurden Proben der Kohle mit Phtaläureester behandelt und nach verschieden kräftiger Regenerierung auf ihre Wirksamkeit, ihren »Titer« geprüft, worunter die pro 100 *g* Kohle aus wässeriger Jodlösung bestimmter Konzentration aufgenommene Jodmenge verstanden wird (Tabelle 11):

Tabelle 11.

Art der Behandlung der Kohle	Titer
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert, mit Benzol gewaschen und bei 120° getrocknet	164·4
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert und geglüht	180·7
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert, mit Benzol gewaschen und geglüht	216·9
Ohne Vorbehandlung bei 120° getrocknet	197·6
Ohne Vorbehandlung geglüht	217·8

Die Tabelle besagt, daß Kohle, welche mit Ester vorbehandelt, aber nachher durch Waschen mit Benzol davon befreit wurde, nach dem Ausglühen, welches die letzten Reste des Esters entfernt, denselben Wirksamkeitswert aufweist, wie direkt geglühte Kohle. Es kann also keine Einwirkung auf die Kohle selbst erfolgt sein. Hingegen ist sichtlich eine Verkleinerung der Teilchengröße eingetreten, wie das Durchlaufen durch das Filter zeigt. Die Erscheinung ist vielleicht so zu deuten, daß der Ester aus der Kohle das die Teilchen verkittende Material, etwa teerige Substanz, herauslöst, ohne die Kohle selbst zu beeinflussen.

Das Ergebnis der Untersuchung von Gemischen viskoser Flüssigkeiten mit leichtbeweglichen war also, daß der Gleichgewichtswert der Adsorption regelmäßig geändert wird. Bevor auf die weitere Behandlung dieser Resultate eingegangen wurde, sollte noch festgestellt werden, in welchem Verhältnis die Wirksamkeit der verschiedenen Kohlenmuster zu einander steht und ob sich nur quantitative Unterschiede oder auch qualitative konstatieren lassen, mit anderen Worten, ob die gemachten Beobachtungen auf die verwendete Kohle beschränkt seien oder ob ihnen allgemeine Gültigkeit zukomme.

Zur raschen Kennzeichnung einer Kohle wird allgemein der Titer benützt. Man bestimmt ihn mit 0·1 *g* Kohle und 50 *cm*³ einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung. In einer Stöpselflasche werden 0·1 *g* der zu untersuchenden Kohle abgewogen und aus einer Bürette 50 *cm*³ Jodlösung zufließen gelassen. Nach einer Stunde, während welcher

Zeit man wiederholt umgeschüttelt hat, gießt man den Inhalt der Flasche durch ein Papierfilter. Die ersten Anteile des Filtrats werden verworfen, dann wird ein aliquoter Teil titriert. Nachstehend sind die Titer der zur Verfügung stehenden Kohlen angeführt (Tabelle 12):

Tabelle 12.

Kohle	Titer
Sorboid II	217·8
Sorboid I	187·7
Sanasorben	173·9
Bayer	114·4
Norit	31·1
Karbidkohle 2	19·7
Karbidkohle 1	17·6

Wie ersichtlich, sind die Kohlen von größter Verschiedenheit in der Wirkung, so daß sie ein recht geeignetes Versuchsmaterial für die vorliegenden Zwecke darstellten.

Die einfachste und naheliegendste Prüfung bestand in der Aufsuchung der Adsorptionsisotherme aus Glyzerin. Die Versuche wurden so durchgeführt, wie oben eingehend beschrieben ist. Eine Zusammenstellung der Resultate enthalten die Tabellen 13 (Sorboid I), 14 (Sanasorben) und 15 (Bayer). Die Werte für α und $\frac{1}{n}$ sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Man sieht zunächst, daß die Übereinstimmung der berechneten mit den durch Messung gefundenen Werten ausgezeichnet ist. Für alle die untersuchten Systeme gilt daher die Adsorptionsisotherme. Wir haben qualitativ ganz genau dieselben Erscheinungen wie bei der Kohle Sorboid II, nur in der Intensität sind Unterschiede vorhanden und diese entsprechen wieder ganz genau den Unterschieden im Titer der einzelnen Kohlen. Auch die Konstanten zeigen den zu erwartenden Gang. Man kann also mit Berechtigung annehmen, daß sämtliche mit einer Kohle gewonnenen Resultate qualitativ allgemein zutreffen.

Tabelle 13.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·2462	0·00377	0·49	0·46	+ 0·03
0·1353	0·00952	0·69	0·70	− 0·01
0·0921	0·01300	0·82	0·80	+ 0·02
0·0782	0·01447	0·87	0·84	+ 0·03

Tabelle 14.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·2500	0·00506	0·46	0·44	+ 0·02
0·1001	0·01487	0·66	0·66	± 0·00
0·0722	0·01784	0·71	0·71	± 0·00
0·0425	0·02181	0·73	0·76	− 0·03
0·0178	0·02518	0·81	0·81	± 0·00

Tabelle 15.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·3263	0·00397	0·37	0·37	± 0·00
0·1768	0·01051	0·50	0·49	+ 0·01
0·1031	0·01645	0·56	0·56	± 0·00
0·0297	0·02428	0·63	0·63	± 0·00

Tabelle 16.

Kohle	α	$\frac{1}{n}$
Sorboid II	4·26	0·330
Sorboid I	5·61	0·447
Sanasorben	3·33	0·385
Bayer	1·91	0·297

Nun konnte an die Auswertung der Resultate geschritten werden, welche an den Mischungen gewonnen worden waren. Wie die Versuche lehren, wird die Adsorptionsfähigkeit einer Kohle bei ihrer Anwendung in einer zähen Flüssigkeit um vieles vermindert. Man ist jedoch in der Lage, durch Herabsetzung der Viskosität die Adsorptionsfähigkeit der Kohle zu erhöhen, d. h. die beiden Größen stehen zu einander in einem umgekehrt proportionalen Verhältnis. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Zähigkeit des Mediums unmittelbar maßgebend ist für die Adsorption, aber sie ist zweifellos der Ausdruck für eine Eigenschaft, welche mit dem Adsorptionsvorgang in engstem Zusammenhang steht.

Wie ersichtlich, zeigt die $\eta, \frac{x}{m} =$ Kurve einen regelmäßigen Verlauf. Um das Gesetz zu finden, dem die Anordnung der Punkte gehorcht, versuchten wir, die logarithmische Form der Kurve zu zeichnen und konnten feststellen, daß die so erhaltenen Punkte sämtlich auf einer Geraden liegen. Der Winkel, den die Gerade mit der x-Achse einschließt, ist größer als 90°, daher muß die Tangente negativ sein, d. h. die Gerade entspricht einer Gleichung von der Form $x = b - a\,y$. Diese Gleichung läßt sich unter Berücksichtigung der hier auftretenden Variabeln und unter Anlehnung der Bezeichnung für die Konstanten an die Freundlich'sche Isotherme auf die Form bringen:

$$\frac{x}{m} = \frac{\beta}{\eta^{\frac{1}{r}}}$$

Darin bedeuten: x die adsorbierte Substanzmenge in Millimol, m die Gramme des Adsorbens, das verwendet wurde, η die innere Reibung des Mediums, aus welchem die Adsorption stattfand und β und $\frac{1}{r}$ Konstanten, die von den Versuchsbedingungen unabhängig, jedoch von den verwendeten Stoffen abhängig sind.

Zur Prüfung der neuen Gleichung wurden in bekannter Weise aus den experimentellen Ergebnissen die Konstanten abgeleitet und mit ihrer Hilfe die Werte von $\frac{x}{m}$ berechnet. Es ergab sich für Glyzerin: $lg\,\beta = 0{\cdot}715$, $\beta = 5{\cdot}19$, $\frac{1}{r} = 0{\cdot}447$. Tabelle 17 enthält die Gegenüberstellung der gefundenen und der berechneten Werte.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, erst gegen das Ende der Tabelle hin, die absichtlich sehr weit ausgedehnt wurde, also dort, wo wir uns in den Mischungen dem reinen Wasser nähern,

treten höhere Differenzen auf. Dies ist nicht überraschend, wenn mann bedenkt, daß in diesem Gebiet die Bestimmung des η nicht mehr so genau ist wie bei den zähen Mischungen und daß, wir uns auf dem Kurvenanteil befinden, der fast parallel zur y-Achse verläuft, wo also kleine Unterschiede in den Werten von $\frac{x}{m}$ schon bedeutende Verschiebungen auf der Kurve zur Folge haben.

Tabelle 17.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·89	0·61	+ 0·28
0·93	0·88	+ 0·05
1·07	1·02	+ 0·05
1·24	1·20	+ 0·04
1·44	1·53	— 0·09
1·82	1·72	+ 0·10
2·70	2·60	+ 0·10
3·30	3·11	+ 0·19
4·62	4·28	+ 0·34
5·11	4·55	+ 0·56
6·04	5·19	+ 0·85

Tabelle 18.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·33	0·26	+ 0·07
0·37	0·34	+ 0·03
0·54	0·55	— 0·01
0·54	0·59	— 0·05
0·95	0·89	+ 0·06
1·15	0·94	+ 0·21
1·23	1·06	+ 0·17

Tabelle 19.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·94	0·94	± 0·00
0·97	0·97	± 0·00
0·99	1·00	— 0·01
1·04	1·04	± 0·00
1·23	1·06	+ 0·17

In gleicher Weise wie für Glyzerin kann man die Konstanten für Cyklohexanol rechnen: $lg\,\beta = 0{\cdot}0450$, $\beta = 1{\cdot}11$, $\frac{1}{r} = 0{\cdot}515$. Tabelle 18 enthält die Zusammenstellung der $\frac{x}{m} =$ Werte. Für

Phtalsäureester folgt: $lg\,\beta = 0{\cdot}0251$, $\beta = 1{\cdot}060$, $\frac{1}{r} = 0{\cdot}0453$. Die Ergebnisse enthält Tabelle 19.

Wie man sieht, ist auch in diesen beiden Fällen die Übereinstimmung sehr gut, bis auf die letzte Horizontalreihe jeder Tabelle, welche die reine Mischflüssigkeit enthält. Es ist verständlich, daß in diesem Gebiet größere Abweichungen eintreten können.

Die Gleichung läßt sich physikalisch etwa folgendermaßen deuten: In den organischen Flüssigkeiten von hoher innerer Reibung sind Komplexe vorhanden, die aus einer großen Anzahl von Einzelmolekülen bestehen. Der Ausdruck dieser hohen Assoziation ist die Zähigkeit. Solche Molekülkomplexe werden an adsorbierenden Oberflächen leicht festgehalten, wie von den Kolloiden bekannt ist. Sie belegen daher einen Teil der Kohlenoberfläche und drängen Jod ab, beziehungsweise sie setzen sich mit dem adsorbierten Jod ins Gleichgewicht. Es wird also weniger Jod aufgenommen werden als dies in anderen Lösungen der Fall ist. Fügt man nun zu solchen Flüssigkeiten Lösungsmittel, welche mit ihnen in jedem Verhältnis mischbar sind, so tritt eine teilweise Zerlegung der Molekülkomplexe ein. Sie werden verkleinert, die innere Reibung sinkt, aber gleichzeitig geht auch die Adsorption zurück und Jod tritt an die Stelle der adsorbierten Flüssigkeitskomplexe. So bilden sich beständig neue Gleichgewichtswerte aus. Die innere Reibung der Mischung ist also symbat der Adsorbierbarkeit und dies erklärt die gesetzmäßige Beziehung zwischen $\frac{r}{m}$ und η.

Es war nun weiters von Interesse, zu untersuchen, ob man bei einer bestimmten Lösung, also gegebener Anfangskonzentration und gegebenem Volumen, und bei bekannter Menge an Adsorptionsmittel, die zu erwartende Wirkung, d. h. die Endkonzentration, im voraus berechnen kann oder ob man für eine gewünschte Wirkung, beziehungsweise Endkonzentration auf diesem Wege die erforderliche Menge an Adsorptionsmittel zu bestimmen in der Lage ist. Die Frage hat offenbar praktische Bedeutung. Zu diesem Behufe bietet sich die Freundlich'sche λ-Formel an:

$$\lambda = \frac{v}{m}\, ln\, \frac{y}{c}.$$

In dieser Formel bedeuten: y die Millimole des im Volumen v gelösten Stoffes, m das Gewicht des Adsorbens in Grammen und c die Endkonzentration in Millimol. λ ist eine Konstante. Die nachstehenden 3 Tabellen 20, 21 und 22 enthalten die Werte der Konstanten für die Versuche an Glyzerin (20), Cyklohexanol (21) und Phtalsäureester (22).

Die Übereinstimmung unter den einzelnen Werten der Konstanten zeigt, daß auch die gesuchte Vorausberechnung möglich ist, wenn man Adsorptionsreaktionen in zähen Medien durchführen

Tabelle 20.

m	c	λ
0·0246	22·1	47
0·0380	19·2	49
0·0476	17·2	50
0·0534	16·4	50
0·0724	13·0	52
0·1020	9·4	53
0·1585	4·5	57
0·2736	1·6	52
0·3401	1·0	49

Mittelwert 51

Größte Differenz .. + 6, — 4

Tabelle 21.

m	c	λ
0·0572	3·965	23
0·1396	2·874	24
0·1703	2·379	23
0·4218	0·297	24

Mittelwert .... 23·5

Größte Diflerenz .. ± 0·5

Tabelle 22.

m	c	λ
0·0044	4·36	252
0·0165	2·48	239
0·0258	1·59	240
0·0311	1·09	259
0·0795	0·40	265
0·1326	0·10	251

Mittelwert 251

Größte Differenz .. + 14, — 11

will. Es sind lediglich einige Versuche zur Bestimmung der Konstanten erforderlich, deren Wert sich von Fall zu Fall ändert.

Da es sich bei der Vorausberechnung der zur Erreichung eines bestimmten Endzustandes erforderlichen Menge des Adsorbens bei zähflüssigen Medien um eine wichtige Frage handelt, wurde

auch hier die Kontrolle auf allgemeine Gültigkeit des Resultates dadurch gesucht, daß andere Kohlen zum Versuch herangezogen wurden. Man führte die gleichen Bestimmungen wie oben angegeben, mit den Kohlen Sorboid I, Sanasorben und Bayer in Glyzerin durch und erhielt die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Resultate (23 = Sorboid I, 24 = Sanasorben, 25 = Bayer):

Tabelle 23.

m	*c*	λ
0·0782	14·5	42
0·0901	13·0	41
0·1353	9·5	40
0·2562	3·8	41
	Mitelwert....41	
	Größte Differenz..± 1	

Tabelle 24.

m	*c*	λ
0·0178	25·2	30
0·0425	21·8	30
0·0722	17·8	31
0·1001	14·9	32
0·2500	5·1	34
	Mittelwert..... $31^2/_7$	
	Größte Differenz..+ $2^5/_7$, − $1^2/_7$	

Tabelle 25.

m	*c*	λ
0·0297	24·3	24
0·1031	16·5	26
0·1768	10·5	28
0·3263	4·0	30
	Mittelwert.... 27	
	Größte Differenz..± 3	

Die Konstanz der λ-Werte beweist, daß es sich um ein für den Fall der Adsorption an Kohle aus den untersuchten zähflüssigen Medien und für das Adsorptiv Jod allgemein gültiges Ergebnis handelt, wobei es gleichgültig ist, welche spezielle Kohle man anwendet. Die qualitative Seite der Erscheinung wird davon nicht berührt, sondern nur die quantitative, worin allerdings bedeutende Unterschiede in den Endresultaten hervorgerufen werden können, ohne aber den allgemeinen Verlauf der Erscheinung zu beeinflussen.

Die strenge Gültigkeit der vorerwähnten Gesetzmäßigkeiten, das wohl definierte Gleichgewicht, welches sich bei der Adsorption auf zähen Medien einstellt und die mäßige Wirksamkeit der Kohle in diesen Medien ließen die Frage entstehen, ob es nicht möglich sei, auf diesem Wege näheren Einblick in die Adsorptionseigenschaften der Kohle zu gewinnen.

Die Adsorption an Kohle hängt bekanntlich von zwei Faktoren ab, einerseits vom spezifischen Adsorptionsvermögen der Kohlensubstanz, einer Größe, welche durch die chemische Konstitution des adsorbierenden Stoffes bestimmt ist, und andrerseits von der spezifischen Oberfläche der betreffenden Kohle. Die Wirksamkeit einer Kohle ist durch das Zusammenwirken beider Faktoren gekennzeichnet. Mecklenburg hat nun gezeigt, daß bei Adsorbentien mit gleichem spezifischen Adsorptionsvermögen die pro Gramm adsorbierten Mengen im Verhältnis der spezifischen Oberflächen stehen. Daraus folgt, daß die Isothermen für solche Adsorbentien affin sein müssen.

Die folgende Tabelle 26 gibt das Verhältnis der $\frac{x}{m}$-Werte wieder.

Tabelle 26.

c	$\frac{x}{m}S_{II} / \frac{x}{m}S_I$	$\frac{x}{m}S_{II} / \frac{x}{m}Sa$	$\frac{x}{m}S_{II} / \frac{x}{m}B$	$\frac{x}{m}S_I / \frac{x}{m}Sa$	$\frac{x}{m}S_I / \frac{x}{m}B$	$\frac{x}{m}Sa / \frac{x}{m}B$
0·002	1·56	1·70	1·72	1·09	1·10	1·01
0·004	1·44	1·67	1·79	1·16	1·24	1·07
0·006	1·38	1·65	1·83	1·19	1·32	1·11
0·008	1·34	1·65	1·86	1·23	1·39	1·13
0·010	1·31	1·62	1·88	1·24	1·44	1·16
0·020	1·21	1·59	1·96	1·31	1·62	1·24
0·050	1·10	1·55	2·07	1·41	1·89	1·34
0·100	1·02	1·51	2·15	1·49	2·12	1·42
0·102	1·02	1·51	2·16	1·49	2·12	1·43

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, daß die Isothermen nicht affin sind. Es steht dahin, ob sich daraus der Schluß ziehen läßt, daß sowohl das spezifische Adsorptionsvermögen als auch die spezifische Oberfläche der Kohlen verschieden sind. Jedenfalls ist der regelmäßige Gang, den die Zahlenreihen zeigen, aus der Adsorptionsisotherme ableitbar. Für je 2 Kohlen gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{x}{m}\right)_1 = \alpha_1 c^{\frac{1}{n_1}}$$

$$\left(\frac{x}{m}\right)_2 = \alpha_2 c^{\frac{1}{n_2}}$$

durch Division erhält man das Verhältnis:

$$v = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} c^{\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}}$$

und die Differentiation nach c ergibt:

$$\frac{dv}{dc} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right) c^{\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} - 1}.$$

Der Gang wird also je nachdem, ob der Klammerausdruck positiv oder negativ ist, mit zunehmender Konzentration positiv oder negativ sein, was bei den erhaltenen Resultaten nach Tabelle 26 tatsächlich zutrifft.

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds.

Über die Molekülverbindungen der Phenole

III. Das Verhalten binärer Systeme mit hydrierten Phenolen

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1924

In zwei vorangegangenen Untersuchungen[1] ist gezeigt worden, daß die Phenole einigen leichtflüchtigen organischen Substanzen gegenüber Nebenvalenzen zu betätigen vermögen, was sich z. B. in einer starken Erniedrigung des Dampfdruckes der binären Gemische ausdrückt, die einerseits aus einem Phenol, andererseits aus einem jener flüchtigen Stoffe bestehen.

P. Pfeiffer[2] ist der Anschauung, daß in derartigen Komplexen der saure Phenolwasserstoff die koordinative Bindung vermittelt. Die Komplexe, um welche es sich im vorliegenden Fall handelt, haben nun große Ähnlichkeit mit den Chinhydronen, bie bereits eingehend untersucht sind, und die dort gemachten Beobachtungen lassen es erwünscht erscheinen, die Annahme, daß der Hydroxylwasserstoff Träger der Nebenvalenz sei, einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Die Chinhydrone, deren erster Vertreter von F. Wöhler[3] entdeckt worden ist, sind Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, deren Zweck es war, die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären. Es gelang jedoch erst R. Willstätter und J. Piccard[4], die richtigen Formeln festzulegen und nachzuweisen, daß Nebenvalenzverbindungen vorliegen. Die genannten Autoren sehen den Sitz der Residualaffinität beim Chinon am Karbonylsauerstoff, bei den Phenolen hingegen an der Hydroxylgruppe. Sie lassen dabei die Frage offen, ob der Sauerstoff oder der Wasserstoff der Hydroxylgruppe die Bindung übernimmt. K. H. Meyer[5] kommt auf Grund der Untersuchungen von Molekülverbindungen aus Chinon und einwertigen Phenolen ebenfalls zu dem Schluß, daß der Ort der Absättigung bei den Chinonen am Ketonsauerstoff liegt und daß bei den Phenolen die Hydroxylgruppe als Bindungsstelle in Frage kommt.

---

1 Sitzungsber. W. Acad. (2) *133*, 187 (1924); Ber. *45*, 281 (1924).

2 Organische Molekülverbindungen. Stuttgart, 1922.

3 Lieb. Ann. *45*, 354 (1843).

4 Ber. *41*, 1458 (1908).

5 Ber. *42*, 1149 (1909); *43*, 157 (1910).

W. Schlenk[1] gelang es jedoch, aus Dimethyl- und Diäthylhydrochinonäthern mit Chinonen dunkelfarbige Schmelzen herzustellen und damit zu beweisen, daß der Hydroxylwasserstoff der Phenole nicht als Träger der Nebenvalenz in Betracht kommen kann. In den Molekülverbindungen der Phenole mit Chinonen treten also die Nebenvalenzen, welche die Komplexbildung veranlassen, bei den Phenolen vermutlich am Hydroxylsauerstoff oder am Benzolkern auf. Die Komplexe, welche sich aus Phenolen und den eingangs erwähnten organischen Stoffen bilden, verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich den gleichen Kräften und es ist daher die Annahme berechtigt, daß sich bei ihnen die Nebenvalenzen ähnlich geltend machen.

Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, haben wir versucht, in gleicher Weise, wie dies in den vorhergehenden Untersuchungen beschrieben ist, die Eigenschaften binärer Gemische zu untersuchen, welche die betreffenden organischen Stoffe einerseits, andererseits jedoch an Stelle der Phenole deren Hydrierungsprodukte enthielten, bei denen der Sechsring durch Wasserstoffanlagerung vollkommen abgesättigt war.

Zur Durchführung der Versuche wurde die bereits angegebene Apparatur benutzt, doch wurden im einzelnen einige Abänderungen vorgenommen. An Stelle der Kapillarwaschflasche setzten wir eine gewöhnliche Waschflasche, in deren Eintauchrohr von unten her ein gut passender Glasstab eingeführt war. Diese Kombination ließ mehr Luft durchtreten als die Kapillare, jedoch immer nur kleine Bläschen, so daß sich der Luftstrom genau regulieren ließ. Die Arbeitstemperatur war 20°. Der Thermostat, in welchem die Sättigungsgefäße hingen, gestattete eine Konstanthaltung der Temperatur auf $\pm 0{\cdot}1°$. Die Sättigungsgefäße wurden in ihrer unteren Erweiterung mit Glaskugeln vom Durchmesser $2{\cdot}5\ mm$ gefüllt und hierauf mit je $5\ cm^3$ der zu untersuchenden Mischung beschickt. Die handliche Form der Sättigungsgefäße (U-Rohr mit zwei kugelförmigen Erweiterungen in einem der beiden Schenkel) gestattete eine rasche und gründliche Reinigung derselben. Zur Vermeidung eines großen schädlichen Raumes schlossen wir einen Blasenzähler an, dessen Eintrittsrohr in eine feine Spitze ausgezogen war und der mit dem jeweils untersuchten Gemisch beschickt wurde.

Auch die Messung des Luftvolumens erfuhr eine Änderung. Zur Erhöhung der Genauigkeit war es erwünscht, auch sehr kleine Volumteile noch messen zu können und dieser Forderung genügten Gasuhren nicht, wiewohl wir Instrumente höchster Empfindlichkeit anwendeten, die eigens für diesen Zweck konstruiert wurden.[2] Wir arbeiteten schließlich mit einem Glasaspirator, der aus drei miteinander oben und unten verbundenen Röhren bestand. Zwei dieser Röhren waren weit; die mittlere, enge, hatte die Form einer Bürette und war in derselben Weise wie eine solche ausgestattet. Sie trug eine Teilung, die gestattete, $5\ cm^3$ genau abzulesen und Zwischenwerte zu schätzen. Der ganze Aspirator war $90\ cm$ hoch. Über das untere Mundstück wurde ein Schlauch mit einem Schraubenquetschhahn gezogen, wodurch man den Wasseraustritt regulieren konnte.

Die einzelnen Apparaturteile wurden durch Vakuumschlauch miteinander verbunden.

---

[1] Lieb. Ann. *368*, 277 (1909).

[2] An dieser Stelle wollen wir auch der Firma F. Manoschek A. G. in Wien unseren Dank für die freundliche Überlassung verschiedener Gasuhren aussprechen.

Die bei den Messungen durch die Apparatur geleitete Luftmenge betrug in jedem Fall mindestens 400 cm^3. Sie wurde je nach dem Dampfdruck der zu untersuchenden Mischung so eingestellt, daß die Gewichtsabnahme der beiden Sättigungsgefäße nicht geringer als $0 \cdot 1\,g$ und nicht höher als $0 \cdot 35\,g$ war. Die Erfahrung hatte gezeigt, daß dies die günstigsten Meßbedingungen darstellt. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wurde so gehalten, daß in einer Stunde etwa 500 cm^3 Luft die Apparatur passierten. Unter diesen Umständen beträgt die Gewichtsabnahme des zweiten Sättigungsgefäßes nur etwa bis 7% der Gewichtsabnahme des ersten Gefäßes und dieses Verhältnis ist zugleich ein Kriterium für den guten Verlauf des Versuches.

Wir haben wiederholt die Fehlergrenze bestimmt, die bei solchen Messungen auftritt und haben gefunden, daß der Fehler bei Dampfdrucken bis 100 *mm* Hg etwa 2% betragen kann. Darüber hinaus steigt der Fehler an, erreicht aber auch bei beträchtlich höheren Drucken nicht 5%.

Alle Bestimmungen der vorliegenden Versuchsreihe wurden mehrmals ausgeführt und aus den Resultaten wurde das Mittel gezogen. Die erhaltenen Werte sind also wahrscheinlich mit einem kleineren Fehler behaftet, als obige Grenze angibt.

Zur Berechnung des Dampfdruckes aus den Messungen diente die Formel:

$$p_{20} = 18282 \frac{g}{l.\,M}$$

Darin bedeuten:

p_{20} = Dampfdruck bei 20° in *mm* Hg.
g = Gewichtsabnahme der Sättigungsgefäße in Grammen.
l = Luftvolumen in Litern, reduziert auf Normalbarometerstand.
M = Molekulargewicht der flüchtigen Substanz in Grammen.

Der Zahlenfaktor errechnet sich in Berücksichtigung von Luftdruck, Temperaturkorrektion und Molvolumen $(760.22 \cdot 414. \frac{293}{273})$.

Die Zähigkeit der binären Systeme wurde mit zwei Viskosimetern gemessen, wie bereits früher beschrieben.[1] Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Das eine Instrument besaß bei einer Füllung von 8 cm^3 einen Wasserwert von $49 \cdot 7$ Sekunden, das andere bei 9 cm^3 Füllung einen solchen von $15 \cdot 2$ Sekunden. Die Versuchsfehler betrugen nicht mehr als 1%. Wir wiederholten alle Bestimmungen drei bis viermal und nahmen daraus den Mittelwert.

[1] loc. c.

Zur Messung der Oberflächenspannung benutzten wir anfangs noch das Stalagmometer. Die besondere Natur der vorliegenden Substanzen ließ es jedoch wünschenswert erscheinen, eine andere Methode anzuwenden und wir gingen daher zur Steighöhenmethode über. Das zu untersuchende Flüssigkeitsgemisch befand sich in einem kleinen, 50 cm^3 fassenden Glasgefäß, das vollgefüllt und verschlossen im Thermostaten auf die Temperatur von 20° gebracht wurde. Nach vollendeter Temperatureinstellung wurde die mit einer willkürlichen Einteilung versehene, sorgfältig gereinigte Kapillare eingesenkt, durch Eintauchen benetzt und dann hochgehoben.

Der Wasserwert der Kapillare, in deren Einheiten abgelesen, betrug 6·94. Der Versuchsfehler war etwas größer als 1%. Alle Bestimmungen wurden drei- bis viermal wiederholt und der Mittelwert errechnet.

Als Versuchsmaterial wurden folgende Stoffe benutzt:

1. Zyklohexanol, beigestellt von der Firma Dr. Ludwig Schön in Wien.
2. *o*-, *m*- und *p*-Methylzyklohexanol, beigestellt von der Firma Riedel A. G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt).
3. Verschiedene leichtflüchtige organische Substanzen, geliefert von den Firmen Merk, Darmstadt, und Kahlbaum, Berlin.

Nach der bei einzelnen Produkten erforderlichen Reinigung zeigten sie die Konstanten:

Substanz	*Kp*	D_{18}
Zyklohexanol	160°	0·950
o-Methylzyklohexanol	165	0·930
m-Methylzyklohexanol	172·5	0·918
p-Methylzyklohexanol	173	0·919
Methylalkohol	66	0·793
Aceton	56	0·795
Essigsäureäthylester	75	0·902
Benzol	80	0·878
Chloroform	61·5	1·478

Sämtliche Produkte waren demach genügend rein, um für die beabsichtigten Untersuchungen verwendet werden zu können.

A. Die Dampfdruckmessungen wurden in der beschriebenen Weise durchgeführt und ergaben Resultate, die in den nachstehenden Tabellen zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Zyklohexanol — Benzol

c	p'	p	$\triangle$
0·13	8	18	10
0·25	15	28	13
0·50	25	41	16
0·75	32	49	17
1·00	37	56	19
1·50	45	63	18
2·00	50	67	17
3·00	56	71	15
4·00	60	72	12
∞		75	

Tabelle 2.

o-Methylzyklohexanol — Benzol

c	p'	p	$\triangle$
0·25	15	30	15
0·50	25	44	19
0·75	32	52	20
1·00	37	58	21
1·50	45	64	19
2·00	50	68	18
2·50	53	70	17
3·00	56	71	15
4·00	60	72	12
∞		75	

Tabelle 3.

m-Methylzyklohexanol—Benzol

c	p'	p	$\triangle$
0·25	15	31	16
0·50	25	46	21
0·75	32·0	54·8	22·8
1·00	37	60	23
1·50	45	67	22
2·00	50	71	21
3·00	56	74	18
4·00	60	75	15
∞		75	

Tabelle 4.

p-Methylzyklohexanol—Benzol

c	p'	p	$\triangle$
0·25	15	32	17
0·50	25	48	23
0·75	32	57	25
1·00	37	63	26
1·50	45	69	24
2·00	50	72	22
3·00	56	75	19
4·00	60	75	15
∞		75	

Tabelle 5.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester

c	p'	p	$\triangle$
0·25	15	27	12
0·50	24	38	14
0·75	31·2	44·8	13·6
1·00	36	49	13
1·50	44	54	10
2·00	49	57	8
3·00	55	60	5
4·00	58	62	4
∞		73	

Tabelle 6.

Zyklohexanol—Aceton

c	p'	p	$\triangle$
0·25	36	69	33
0·50	60	101	41
0·75	77	122	45
1·00	90	136	46
1·50	108	151	43
3·00	135	165	30
5·18	151	168	17
∞		180	

Tabelle 7.

Zyklohexanol—Methylalhohol

c	p'	p	$\triangle$
0·50	32	41	9
0·75	41	51	10
1·00	48	59	11
1·50	58	68	10
2·00	64	74	10
3·00	72	81	9
4·00	77	85	8
∞		96	

Tabelle 8.

Zyklohexanol—Chloroform

c	p'	p	$\triangle$
0·50	54	54	0
0·74	68	74	6
0·99	80	92	12
1·48	96	111	15
2·01	107	123	16
2·50	115	133	18
3·00	120	140	20
4·02	128	145	17
∞		160	

In den Tabellen bedeuten:

c = molare Konzentration, d. h. Anzahl der Mole des flüchtigen Stoffes pro Mol des hydrierten Phenols;

p' = nach der Formel von Raoult-van't Hoff errechneter hypothetischer Partialdruck in *mm* Hg;

p = experimentell ermittelter Partialdampfdruck in *mm* Hg;

$\triangle = p - p'$.

Der hypothetische Partialdampfdruck p' wurde nach der Formel

$$p' = P_{20} \frac{c}{c+1}$$

berechnet, worin P_{20} den Dampfdruck des reinen flüchtigen Stoffes bei 20° bedeutet. Für P_{20} wurden der Rechnung folgende Werte zugrunde gelegt:

Methylalkohol . . . 96·0 *mm* Hg (W. Ramsay und S. Young[1])
Aceton . . . . . 179·6 *mm* Hg (V. Regnault[2])
Essigsäureäthylester . 72·8 *mm* Hg (S. Young und G. L. Thomas[3])
Benzol . . . . . 74·7 *mm* Hg (S. Young[4])
Chloroform . . . . . 160·5 *mm* Hg (V. Regnault[5])

Die Dampfdrucke der reinen Zyklohexanole wurden nach der Strömungsmethode von uns selbst bestimmt und betragen bei 20°:

---

1 Phil. Trans. *178 A*, 313 (1887).
2 Mém. de l'Acad. *26*, 339 (1862).
3 J. Chem. Soc. *63*, 1191 (1893).
4 J. Chem. Soc. *55*, 486 (1889).
5 Mém. de l'Acad. *26*, 339 (1862).

Zyklohexanol	0·42 *mm* Hg
o-Methylzyklohexanol . .	0·64 *mm* Hg
m-Methylzyklohexanol . .	0·28 *mm* Hg
p-Methylzyklohexanol . .	0·36 *mm* Hg

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß man den Partialdruck der schwerflüchtigen Komponente in den Gemischen ohne großen Fehler vernachlässigen kann.

In den Tabellen sind die errechneten und die gemessenen Partialdampfdrucke auf ganze Zahlen abgerundet, da die erste Dezimale wegen des Versuchsfehlers nicht mehr ganz sicher ist.

Wie ersichtlich. geben alle untersuchten leichtflüchtigen Stoffe mit den Zyklohexanolen Partialdampfdrucke, welche größer sind als die hypothetischen Drucke. Die Abweichungen der Dampfdruckkurve sind positiv, die Nebenvalenzbetätigung, die bei den Phenolen so ausgeprägt zu beobachten war, ist also bei ihren Hydrierungsprodukten verschwunden. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß der Benzolkern an der Äußerung der Nebenvalenzkräfte bei den Phenolen beteiligt ist, sei es nun direkt dadurch, daß von allen oder einzelnen Kohlenstoffatomen Partialvalenzen ausgehen, oder sei es, daß er die Bindungsart des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe beeinflußt und dieses Sauerstoffatom befähigt, Nebenvalenzen geltend zu machen.

Bei der Auflösung der untersuchten flüchtigen Stoffe in den Zyklohexanolen tritt offenbar eine Verminderung der Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes untereinander ein und infolgedessen steigt der Dampfdruck. Verfolgt man nun die Dampfdruckzunahme, die Differenz zwischen dem hypothetischen Wert und dem gemessenen, so bemerkt man, daß diese Differenz durch ein Maximum geht, welches einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es scheint also, daß ein bestimmtes Molverhältnis die Molekülanziehung am meisten beeinflußt. Dieses Verhältnis liegt in der Mehrzahl der Fälle bei 1 : 1, nur beim Essigsäureäthylester liegt es bei 1 : 2 Zyklohexanol : Essigsäureäthylester. Bei Chloroform treten verwickelte Beziehungen auf, die sich noch nicht klar übersehen lassen und vielleicht auf das Vorhandensein zweier ausgezeichneter Punkte, bei dem Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 3 hinweisen.

Wenn man die Dampfdruckdifferenzkurven der binären Systeme mit Benzol verfolgt, so erhält man für $\triangle_{max}$ die nachstehende Reihe:

Zyklohexanol	19	*m*-Methylzyklohexanol . . .	23
o-Methylzyklohexanol . . .	21	*p*-Methylzyklohexanol . . .	26

Die aufspaltende Kraft gegenüber Benzol steigt also mit dem Eintritt einer Methylgruppe in den Zyklohexanring an und wächst bei den drei isomeren Methylzyklohexanolen von der *o*- über die *m*- zur *p*-Stellung. Es ist dies die umgekehrte Reihenfolge, mit welcher die Phenole ihre Nebenvalenzen betätigen.

B. Die innere Reibung wurde in der eingangs geschilderten Weise bei 20° gemessen und mit jenen Werten verglichen, welche sich aus der Mischungsregel ergeben würden:

$$\eta = \frac{\eta_1 v_1 + \eta_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

Die Resultate sind nachstehend wiedergegeben:

Tabelle 9.

Zyklohexanol—Methylalkohol

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		14·5
0·50	12·3	5·2
0·75	11·4	3·6
1·00	10·7	2·9
1·50	9·4	2·3
2·00	8·5	1·7
3·00	7·1	1·3
4·00	6·1	1·2
∞		0·61

Tabelle 10.

Zyklohexanol—Aceton

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		14·5
0·25	12·4	4·2
0·50	10·9	2·3
0·75	9·7	1·6
1·00	8·7	1·3
1·50	2·3	0·82
3·00	5·0	0·68
5·18	3·4	0·61
∞		0·37

Tabelle 11.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		14·5
0·25	11·8	3·7
0·50	10·0	2·0
0·75	8·7	1·4
1·00	7·7	1·2
1·50	6·3	0·95
2·00	5·4	0·80
3·00	4·2	0·76
4·00	3·5	0·72
∞		0·48

Tabelle 12.

Zyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		14·5
0·25	12·1	5·2
0·50	10·4	2·9
0·75	9·1	2·1
1·00	8·2	1·7
1·50	6·8	1·3
2·00	5·8	1·1
3·00	4·6	0·96
4·00	3·8	0·86
∞		0·64

Tabelle 13.

Zyklohexanol—Chloroform

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		14·5
0·50	10·7	3·6
0·74	9·4	2·4
0·99	8·5	1·9
1·48	6·1	1·3
2·01	7·1	1·2
2·50	5·4	1·16
3·00	4·8	1·13
4·02	4·0	1·10
∞		0·58

Tabelle 14.

o-Methylzyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		21·7
0·50	16·1	3·2
1·00	12·9	1·8
1·50	10·8	1·5
2·00	9·3	1·3
3·00	7·3	1·1
4·00	6·1	1·0
∞		0·64

Tabelle 15.

m-Methylzyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		22·8
0·50	16·9	4·2
1·00	13·5	2·1
1·50	11·3	1·6
2·00	9·7	1·5
3·00	7·7	1·2
4·00	6·4	1·1
∞		0·64

Tabelle 16.

p-Methylzyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{ber.}$	$\eta_{gef.}$
0·00		30·4
0·50	22·6	5·3
1·00	18·0	2·4
1·50	15·0	1·8
2·00	12·9	1·6
3·00	10·1	1·4
4·00	8·3	1·3
∞		0·64

In den Tabellen bedeuten:

c = molare Konzentration;

$\eta_{ber.}$ = relative innere Reibung, nach der Mischungsregel berechnet;

$\eta_{gef.}$ = gemessene relative innere Reibung, bezogen auf Wasser bei 20°.

Die Zahlenwerte der Tabellen wurden mit Rücksicht auf den Versuchsfehler auf eine Dezimale abgerundet. Nur dort, wo auch die zweite Dezimale verläßlich ist, erscheint sie wiedergegeben. Erstmalig bestimmt wurden die relativen inneren Reibungen in bezug auf Wasser (η_{20}) für:

Zyklohexanol	14·5
o-Methylzyklohexanol	21·7
m-Methylzyklohexanol	22·8
p-Methylzyklohexanol	30·4

Für die verwendeten flüchtigen Stoffe ergab sich η_{20} zu:

Benzol	0·64
Methylalkohol	0·61
Chloroform	0·58
Essigsäureäthylester	0·48
Aceton	0·37

Die Kurven der inneren Reibung der untersuchten Gemische sind stark negativ in bezug auf die hypothetische Kurve nach der Mischungsregel. Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate der Dampfdruckmessungen. Wenn durch Mischung der beiden Komponenten eine Herabsetzung der Anziehung zwischen den Molekülen stattfindet, muß auch die innere Reibung sinken. Dieser Parallelismus läßt sich ganz deutlich verfolgen. Greift man z. B. die Zyklohexanoldampfdruckkurven und die Zyklohexanolviskositätskurven heraus, so erkennt man, daß bei ersteren die größte Dampfdruckerhöhung im System mit Aceton auftritt, die geringste in dem mit Methylalkohol. Entsprechend wird die innere Reibung am stärksten er-

niedrigt im System mit Aceton, am geringsten in dem mit Methylalkohol. Die folgende Gegenüberstellung von $\triangle_{max}$ einerseits und η für die gleiche molare Konzentration $c = 1$ andererseits zeigt dies deutlich:

Substanz	$\triangle_{max}$	η
Methylalkol	11	2·9
Chloroform	12	1·9
Benzol	19	1·7
Aceton	46	1·3

C. Die Oberflächenspannung eines Gemisches läßt sich aus der der Komponenten nach der von W. H. Whatmough[1] angegebenen Formel rechnen:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2}{v_1 + v_2} . R$$

worin R der Kontraktionsfaktor ist. Diese Formel ist im nachstehenden benutzt worden, zu welchem Zweck für jedes Gemisch die Dichte bestimmt wurde. Die in den Tabellen enthaltenen Werte sind auf Wasser bezogen.

Tabelle 17.

Zyklohexanol—Methylalkohol

c	$\sigma'_{ber.}$	$\sigma'_{gef.}$
0·00		0·474
0·50	0·448	0·439
0·75	0·438	0·425
1·00	0·429	0·415
1·50	0·415	0·399
2·00	0·404	0·385
3·00	0·388	0·366
4·00	0·376	0·353
∞		0·312

Tabelle 18.

Zyklohnxanol—Aceton

c	$\sigma'_{ber.}$	$\sigma'_{gef.}$
0·00		0·474
0·25	0·450	0·436
0·50	0·433	0·416
0·75	0·419	0·401
1·00	0·403	0·388
1·50	0·392	0·369
3·00	0·365	0·351
5·18	0·348	0·346
∞		0·313

Tabelle 19.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester

c	$\sigma'_{ber.}$	$\sigma'_{gef.}$
0·00		0.474
0·25	0·445	0·412
0·50	0·425	0·390
0·75	0·411	0·378
1·00	0·400	0·369
1·50	0·385	0·357
2·00	0·375	0·352
3·00	0·361	0·349
4·00	0·353	0·347
∞		0·321

Tabelle 20.

Zyklohexanol—Benzol

c	$\sigma'_{ber.}$	$\sigma'_{gef.}$
0·00		0·474
0·25	0·460	0·445
0·50	0·451	0·433
0·75	0·444	0·431
1·00	0·439	0·432
1·50	0·431	0·415
2·00	0·425	0·410
3·00	0·418	0·405
4·00	0·414	0·403
∞		0·396

[1] Z. phys. Ch. *39*, 129 (1902).

Tabelle 21.

o-Methylzyklohexanol—Benzol

c	σ'ber.	σ'gef.
0·00		0·430
0·50	0·421	0·406
0·75	0·418	0·403
1·00	0·416	0·404
1·50	0·412	0·398
2·00	0·410	0·397
3·00	0·407	0·397
4·00	0·405	0·397
∞		0·396

Tabelle 22.

Zyklohexanol—Chloroform

c	σ'ber.	σ'gef.
0·00		0·474
0·50	0·444	0·439
0·74	0·434	0·424
0·99	0·427	0·414
1·48	0·416	0·404
2·01	0·408	0·399
2·50	0·402	0·396
3·00	0·398	0·394
4·02	0·392	0·391
∞		0·365

Tabelle 23.

p-Methylzyklohexanol—Benzol

c	σ'ber.	σ'gef.
0·00		0·420
0·50	0·414	0·406
0·75	0·412	0·404
1·00	0·410	0·406
1·50	0·408	0·400
2·00	0·406	0·399
3·00	0·404	0·398
4·00	0·402	0·397
∞		0·396

Tabelle 24.

m-Methylzyklohexanol—Benzol

c	σ'ber.	σ'gef.
0·00		0·407
0·50	0·404	0·399
0·75	0·403	0·398
0·99	0·402	0·398
1·50	0·401	0·397
2·00	0·401	0·397
3·00	0·400	0·397
4·00	0·399	0·397
∞		0·396

In den Tabellen bedeuten:

c = molare Konzentration;

$\sigma'_{ber.}$ = relative Oberflächenspannung bei 20° in bezug auf Wasser berechnet nach Whatmough;

$\sigma'_{gef.}$ = gemessene relative Oberflächenspannung.

Der absolute Wert der Oberflächenspannung des Wassers wurde nach der Steighöhenmethode bei 18°

von	P. Volkmann[1]	zu 73·1	dyn/*cm*
»	J. Domke[2]	» 73	»
»	R. P. Worley[3]	» 72·7	»
und »	W. O. Harkins und F. E. Brown[4]	» 73·1	»

[1] Wied. Ann. *66*, 164 (1898).

[2] Wiss. Abh. Norm.-Eich.-Komm. *3*, 38 (1902).

[3] J. Chem. Soc. *105*, 226 (1914).

[4] J. Am. Chem. Soc. *41*, 499 (1919).

gemessen. Das Mittel daraus ist 73·0. F. Freundlich[1] gibt nun für die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur die Formel:

$$\sigma_t = \sigma_o [1 - \gamma (t - t_o)]$$

und P. Volkmann[2] und C. Forch[3] ermittelten γ zu 0·002. Daraus folgt für σ_{20} der Wert 72·7 dyn/*cm*. Legt man diesen Wert der Rechnung zugrunde, so erhält man für die absoluten Oberflächenspannungen bei 20° nach unseren Messungen folgende Zahlen (σ_{20}):

Zyklohexanol	34·5 dyn/*cm*
o-Methylzyklohexanol	31·3
p-Methylzyklohexanol	30·5
m-Methylzyklohexanol	29·6
Methylalkohol	22·7
Aceton	22·8
Essigsäureäthylester	23·3
Benzol	28·8
Chloroform	26·5

Die gefundenen Oberflächenspannungskurven sind sämtlich stark negativ, d. h. die gemessene Oberflächenspannung ist erheblich geringer als die errechnete. Da die Oberflächenspannung mit dem Binnendruck, beziehungsweise der molekularen Anziehung zusammenhängt, kann man auch darin eine Bestätigung der bei den Dampfdruckmessungen gegebenen Erklärung sehen.

Die Oberflächenspannungskurven der Systeme mit Benzol zeigen sämtlich einen ausgezeichneten Punkt beim stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1, korrespondierend mit dem Wert von $\triangle_{max}$ bei den entsprechenden Dampfdruckkurven.

---

[1] Kapillarchemie, Leipzig, 1922.

[2] Wied. Ann. *56*, 483 (1895).

[3] Ann. Phys. (4), *17*, 749 (1905).

Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Molekülverbindungen der Phenole

IV. Das Verhalten der binären Systeme mit Phenol und Phenoläthern

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und K. Schuler

Aus dem II. chemischen Institut der Universität in Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1924.

Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen[1] an den Kresolen und am Zyklohexanol regten dazu an, auch die binären Systeme mit Phenol und dessen Äthern in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Nach den aufgefundenen Beziehungen war zu schließen, daß die sauerstoffhaltigen Komponenten mit Phenol wieder die bekannten Dampfdruckerniedrigungen ergeben würden, während bei den Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen Dampfdruckerhöhungen zu erwarten waren.

Die Arbeitsmethode, die wir bisher mit Erfolg verwendet hatten, wurde unverändert beibehalten, die Arbeitstemperatur betrug 15° C. Wir bedienten uns zur Messung des Gasvolumens eines mit Einteilung versehenen Gasaspirators, der die Ablesung kleiner Volumina mit hinreichender Genauigkeit gestattete. Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die Steighöhenmethode herangezogen.

Die verwendeten Präparate stammten von Kahlbaum und Merck. Sie wurden in der üblichen Weise so lange der Reinigung

Tabelle 1.

Phenol—Methylalkohol

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	Δ
0·30	16	8·5	−7·5
0·50	24	14	−10
0·75	31	22	− 9
1·00	36	28	− 8
1·50	43	37	− 6
2·00	48	44	− 4
2·50	51	49	− 2

Tabelle 2.

Phenol—Äthylalkohol

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	Δ
0·51	11	6·1	−4·9
0·78	14	9·4	−4·6
1·03	17	13	−4
1·56	20	16	−4
2·00	22	19	−3
3·10	25	24	−1

[1] Monatsh. f. Chem. *45*, 187 (1924); *45*, 281 (1924).

unterworfen, bis ihre Prüfung ergab, daß sie zur Vornahme der Messungen in allen ihren physikalischen Konstanten geeignet waren. Die Resultate der Messungen sind in den vor- und nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Phenol—Aceton

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·25	29	8	—21
0·50	48	15	—33
0·61	54	22	—32
0·82	64	33	—31
0·98	70	43	—27
1·20	77	54	—23
1·51	85	68	—17
2·00	95	85	—10

Tabelle 4.

Phenol—Äthyläther

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·35	92	26	—66
0·50	121	51	—70
0·64	139	74	—65
0·77	154	93	—61
1·00	179	131	—48
1·48	211	189	—22

Die in den vorstehenden vier Tabellen wiedergegebenen Resultate sind von besonderer Wichtigkeit. Schmidlin und Lang[1] haben durch Auflösung von trockenem, pulverisiertem Phenol in Aceton und darauffolgende Abkühlung eine Molekülverbindung erhalten, die in langen Nadeln kristallisierte und deren Zusammensetzung zu $(2\,C_6H_5OH).(CH_3COCH_3)$ ermittelt werden konnte. Mit Hilfe der thermischen Analyse des binären Systems Phenol-Aceton konnten sie nachweisen, daß diese Verbindung die einzige ist, welche die beiden Komponenten eingehen. Wie Tabelle 3 zeigt, haben wir den charakteristischen Punkt der Dampfdruckkurve des gleichen Systems ($\triangle_{max}$) bei $c = 0{\cdot}5$ gefunden, d. h. an der Stelle, welche der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. Dieser Punkt ist sehr scharf ausgeprägt. Es ist wohl bekannt, daß der Ort von $\triangle_{max}$ nicht streng mit dem Ort der Verbindung zusammentreffen muß, daß also Verschiebungen eintreten können. Man darf daher aus der Lage des $\triangle_{max}$ nicht ohne weiteres auf die Molekülverbindung schließen. Wir haben auch bisher immer nur davon gesprochen, daß unsere Ergebnisse das Bestehen einer Molekülverbindung wahrscheinlich machen. Auf Grund der Darstellung der Molekülverbindung gewinnen aber unsere Resultate eine andere Bedeutung. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Lage des $\triangle_{max}$ beim System Phenol-Aceton den Ort der Molekülverbindung angibt und damit stimmen auch alle anderen Ergebnisse überein. Bei der gleichen Konzentration weist das System z. B. die größte Dichte auf. Nun zeigt aber eine ganze Gruppe von Systemen genau das gleiche Verhalten und wir müssen aus Analogiegründen schließen, daß auch dort Molekülverbindungen vorliegen, wo wir ihre Gegenwart bisher nur als wahrscheinlich bezeichnet haben.

[1] Ber. *43*, 2806 (1910); *45*, 901 (1912).

Wir sind nunmehr auch in die Lage versetzt, die Formeln dieser Verbindungen anzugeben. Sie folgen alle einem einheitlichen Typus, der offenbar in der Konstitution begründet ist und bestehen stets aus zwei Molekülen des Phenols und einem Molekül der zweiten Komponente, wobei wir bisher nur bei solchen Systemen die Anzeichen von Molekülverbindungen aufgefunden haben, welche als zweite Komponente einen Alkohol, ein Keton oder einen Äther enthalten.

Wir können also als nachgewiesen betrachten: Die Molekülverbindungen des angegebenen Typus zwischen Phenol und den drei isomeren Kresolen einerseits und den Alkoholen, Ketonen und Äthern anderseits.

Über das Bindungsverhältnis in diesen Molekularverbindungen läßt sich sehr wenig aussagen. Pfeiffer und andere Autoren nehmen an, daß der Wasserstoff des Phenols koordinativ an den Sauerstoff der anderen Komponente gebunden ist. Dies kann zutreffen, doch muß nach Ersatz des Wasserstoffs durch einen Alkylrest ein anderes Nebenvalenzzentrum wirksam werden, wie wir an den Phenoläthern gefunden haben.

Es ist nun interessant, die relative Stärke der Nebenvalenzkräfte zu vergleichen, soweit sie sich in den Werten für $\triangle_{max}$ ausdrücken. Von den drei sauerstoffhaltigen Körperklassen zeigen die Äther die kräftigsten Dampfdruckerniedrigungen, dann folgen die Ketone und schließlich die Alkohole. Die Dampfdruckerniedrigung bei den binären Systemen sind folgende:

	Äthylalkohol	Aceton	Äther	Anmerkung
Phenol	4·9	33	70	$t = 15°$
m-Kresol	3·6	31	69	$t = 18°$
p-Kresol	4·8	34	74	$t = 18°$
o-Kresol	5·5	35	78	$t = 18°$

Wie ersichtlich, schwanken die Werte von $\triangle_{max}$ bei den verwandten Systemen nur wenig. Immerhin kann man sagen, daß der Eintritt einer Methylgruppe in Metastellung die gegenseitige Einwirkung etwas abschwächt, die Parastellung der Methylgruppe erhöht die Wirkung und ebenso wird sie von einer Methylgruppe in der Orthostellung vermehrt. Die Orthostellung wirkt am stärksten.

Es scheint, daß innerhalb einer Reihe selbst wieder beträchtliche Unterschiede bestehen. Aus den Tabellen entnehmen wir folgendes Beispiel ($\triangle_{max}$ bei 15°):

	Methylalkohol	Äthylalkohol
Phenol	11	4·9

Die Dampfdruckerniedrigung äußert sich beim Methylalkohol doppelt so stark als bei dem nächsten Homologen. Danach wäre zu schließen, daß beim Ansteigen in einer homologen Reihe die Wirkung rasch abfällt.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Dampfdruckwerte bei den Systemen mit Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.

Tabelle 5.

Phenol—Benzol

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·75	25	43	+18
1·00	29	49	+20
1·51	35	52	+17
2·00	39	54	+15
2·52	42	55	+13

Tabelle 6.

Phenol—Toluol

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·74	7·1	12	+ 4·9
1·00	8·4	14	+ 5·6
1·55	10	15	+ 5
2·00	11	16	+ 5
3·00	13	16	+ 3

Tabelle 7.

Phenol—Chloroform

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·55	46	57	+11
0·77	56	67	+11
1·00	64	73	+ 9
1·33	73	77	+ 4
1·55	78	80	+ 2
2·00	86	87	+ 1

Tabelle 8.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·74	31	55	+24
1·02	36	61	+25
1·49	43	65	+22
1·95	47	67	+20
2·49	51	67	+16
3·00	54	68	+14

Tabelle 9.

Phenol—Schwefelkohlenstoff

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	$\triangle$
0·75	105	195	+90
1·02	122	216	+94
1·25	136	224	+88
1·50	146	224	+78
2·00	163	226	+63
2·50	174	226	+52
3·00	183	227	+44

Ebenso wie bei den Kresolen erhalten wir auch beim Phenol mit den Kohlenwasserstoffen durchwegs positive Kurven von demselben Typus. $\triangle_{max}$ liegt hier immer beim Molverhältnis 1:1, mit alleiniger Ausnahme der Systeme, in denen eine Komponente das Chloroform ist. Diese Verbindung hat ein besonders starkes Nebenvalenzfeld, das gewisse Ausnahmen mit sich bringt, worüber wir weiter unten noch sprechen werden.

Es ist noch nicht klar, ob die Wirkung der Phenole und der Kohlenwasserstoffe aufeinander bloß die einer Abstoßung ist oder ob die Dampfdruckerhöhung die Resultierende aus verschiedenen, einander überlagernden Vorgängen darstellt. Wir neigen der ersteren Ansicht zu, da es sonst schwer zu erklären wäre, warum bei allen Systemen dieser Gruppe $\triangle_{max}$ immer bei $c = 1$ liegt. Interessant ist ein Vergleich der relativen Höhe von $\triangle_{max}$ bei den einzelnen Systemen, z. B.:

	Benzol	
Phenol	20	$t = 15°$
m-Kresol	24	$t = 18°$
p-Kresol	19	$t = 18°$
o-Kresol	13	$t = 18°$

Man erkennt deutlich den Einfluß der Substitution, der sich im selben Sinne geltend macht. wie oben bei den sauerstoffhaltigen Komponenten. *m*-Kresol wirkt etwas stärker als Phenol, die *p*- und die *o*-Verbindung äußern ihren Einfluß schwächer. Es ist die genau umgekehrte Reihenfolge, in welcher sie bei den Molekülverbindungen auftreten. Die Verhältnisse sind ebenfalls dieselben.

Ebenso wie wir oben bei den Alkoholen gesehen haben, fällt auch bei den Kohlenwasserstoffen die Wirkung in den homologen Reihen rasch ab, z. B.:

	Benzol	Toluol	
Phenol	20	5·6	$t = 15°$

Das Verhalten der Phenole scheint also sowohl den sauerstoffhaltigen Substanzen gegenüber als auch gegenüber den Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten von ähnlichen Gesetzmäßigkeiten beeinflußt zu sein. Die Wirkungen sind gleichartig, nur das Vorzeichen ist verschieden.

In der Absicht, einen Beitrag zur Lösung der Frage nach der Bindungsstelle zu bringen, an welcher die Nebenvalenzkräfte bei den Phenolen angreifen, haben wir auch das Anisol im Verhältnis zu verschiedenen Komponenten untersucht. Die Ergebnisse waren:

Tabelle 10.

Anisol-Aceton

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	△
0·61	54	70	+16
1·00	71	88	+17
2·00	95	114	+19
2·50	101	121	+20
3·00	106	126	+20
3·50	110	130	+20
4·00	114	132	+18

Tabelle 11.

Anisol—Äthyläther

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	△
0·50	118	152	+34
1·00	179	215	+36
1·50	212	250	+38
2·00	236	274	+38
2·50	253	287	+34
3·00	265	289	+24
4·00	283	295	+12

Tabelle 12.

Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	△
0·50	24	30	+6
0·74	31	38	+7
1·02	36	42	+6
1·50	43	49	+6
2·00	48	52	+4
3·00	54	57	+3
4·00	57	59	+2

Tabelle 13.

Anisol—Schwefelkohlenstoff

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	△
0·25	49	80	+31
0·50	81	116	+35
0·75	105	138	+33
1·00	122	153	+31
1·50	146	172	+26
2·00	163	184	+21

Tabelle 14.

Anisol—Chloroform

c	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	△
0·50	43	34	−9
0·77	56	47	−9
1·00	64	56	−8
1·20	70	62	−8
1·50	77	70	−7
2·00	86	81	−5
3·00	96	96	—

Während also die Phenole mit den Alkoholen, Ketonen und Äthern Molekülverbindungen des bekannten Typus eingehen, ist die Fähigkeit dazu beim Anisol gänzlich verschwunden. Der Ersatz des Wasserstoffs im Phenol durch eine Methylgruppe hebt seine Nebenvalenzbetätigung gegen die Alkohole, Ketone und Äther auf. Daraus folgt, daß der Wasserstoff an dem Zustandekommen der

Molekülverbindung beteiligt sein muß, was für die Anschauung Pfeiffers spricht.

Es muß aber doch noch eine andere Bindungsstelle in Frage kommen. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß das Anisol sehr kräftigen Komponenten gegenüber, wie z. B. im System mit Chloroform, noch einen Rest von Valenzbetätigung zeigt. Die Dampfdruckkurve des Systems Anisol—Chloroform ist negativ. Hier geht die Nebenvalenzwirkung wahrscheinlich vom Sauerstoffatom der Methoxylgruppe aus.

Das Verhalten des Chloroforms in unseren Systemen ist schon früher aufgefallen. Eine ganze Anzahl von Molekülverbindungen, welche Chloroform enthalten, ist lange bekannt. In diesen Verbindungen zeigt das Chloroform eine beträchtliche Bindungsstärke, die keinem anderen Chlorsubstitutionsprodukt des Methans oder seiner Homologen zukommt. Tetrachlorkohlenstoff verhält sich ganz neutral und auch die Chlorderivate des Äthans zeigen keine ähnlichen Eigenschaften. Wir haben das abnormale Verhalten bei allen binären Systemen beobachtet, welche Chloroform als zweite Komponente enthielten und können es nur so erklären, daß wir annehmen, das Chloroform sei besonders befähigt, kleine Beträge von Restaffinitäten wirksam zu verwerten.

Die Molekülverbindung mit Anisol entspricht vollkommen dem bekannten Phenoltypus: $(2\,C_6H_5O.CH_3).(CHCl_3)$. Daß wir hier wieder auf den Phenoltypus stoßen, ist auch ein Anlaß zur Annahme, daß bei Bildung dieser Molekülverbindung dieselben Verhältnisse herrschen wie bei den Phenolen, daß wir also auch bei den Molekülverbindungen der Phenole mit mehreren Bindungsstellen rechnen müssen.[1] Von diesen ist die Valenzbetätigung des Wasserstoffatoms am kräftigsten, die des Sauerstoffatoms tritt in den Phenolen gänzlich zurück. Nach erfolgtem Ersatz des Wasserstoffatoms, durch die Methylgruppe müssen sich aber die Verhältnisse verschieben, denn Chloroform geht mit unsubstituierten Phenolen keine Molekülverbindung ein. Erst wenn das Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt ist, werden die Beziehungen zwischen den beiden Verbindungen geweckt. Umgekehrt bilden die Äther, Ketone und Alkohole wohl mit den unsubstituierten Phenolen die bekannten Komplexe, nicht aber mit dem Anisol. Es scheint daraus zu folgen, daß für das Chloroform das Kraftfeld des Sauerstoffs, für die anderen Verbindungsklassen das Kraftfeld am Wasserstoff maßgebend ist. In den Phenolen selbst überwiegt das Kraftfeld am Wasserstoff und die Nebenvalenzbetätigung des Sauerstoffs ist gering. Nach Ersatz des Wasserstoffs wird jedoch das Kraftfeld des Sauerstoffs stärker und kann sich selbständig betätigen.

Wir haben auch die Oberflächenspannungen und die innere Reibung unserer Systeme in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration

---

[1] Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. *137*, 275 (1924).

untersucht. Die Resultate sind nachstehend zusammengefaßt. Die Versuchstemperatur betrug überall 15°.

Tabelle 15.

Phenol—Methylalkohol

c	σ
0·40	0·576
0·51	0·578
0·75	0·557
1·00	0·541
1·50	0·513
2·00	0·500

Tabelle 16.

Phenol—Äthylalkohol

c	σ
0·38	0·449
0·52	0·447
0·78	0·441
1·16	0·431
1·55	0·427
2·01	0·422
3·14	0·414

Tabelle 17.

Phenol—Aceton

c	σ
0·30	0·466
0·50	0·451
0·98	0·430
1·51	0·416
2·01	0·401
2·95	0·380

Tabelle 18.

Phenol—Äthyläther

c	σ
0·35	0·416
0·52	0·409
0·75	0·392
1·02	0·372
1·48	0·349
2·00	0·333

Tabelle 19.

Phenol—Benzol

c	σ
0·50	0·440
1·00	0·428
1·51	0·412
2·00	0·410
2·50	0·408
3·00	0·400

Tabelle 20.

Phenol—Toluol

c	σ
0·75	0·410
1·00	0·405
1·50	0·401
2·00	0·400
3·00	0·400

Tabelle 21.

Phenol—Chloroform

c	σ
0·55	0·347
0·77	0·328
1·00	0·311
1·55	0·287
2·03	0·278
2·50	0·270
3·00	0·263

Tabelle 22.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

c	σ
0·74	0·300
1·02	0·284
1·49	0·271
1·95	0·264
2·49	0·257
2·98	0·250

Tabelle 23.

Phenol—Schwefelkohlenstoff

c	σ
0·75	0·413
1·02	0·401
1·25	0·391
1·50	0·383
2·00	0·376
3·00	0·373

Tabelle 24.

Anisol—Aceton

c	σ
0·50	0·497
0·75	0·476
1·00	0·465
1·50	0·443
2·00	0·431
2·50	0·423
3·00	0·416
3·50	0·412
4·00	0·407

Tabelle 25.

Anisol—Äthyläther

c	σ
0·50	0·455
0·75	0·408
1·05	0·384
1·53	0·363
2·05	0·344
2·50	0·337
3·06	0·332
4·18	0·324

Tabelle 26.

Anisol—Chloroform

c	σ
0·51	0·525
1·02	0·520
1·50	0·518
2·04	0·516
2·50	0·515
3·00	0·514

Tabelle 27.

Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

c	σ
0·50	0·522
0·75	0·520
1·01	0·520
1·52	0·519
2·03	0·518
3·05	0·518

Tabelle 28.

Anisol—Schwefelkohlenstoff

c	σ
0·25	0·536
0·50	0·532
1·00	0·530
1·50	0·530
2·00	0·530

Von allen diesen Kurven weist nur die des Systems Phenol—Methylalkohol einen charakteristischen Punkt bei $c = 0{\cdot}5$ auf, also bei jener Konzentration, die der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. In diesem Punkt erreicht die Oberflächenspannung ein Maximum, das sich in einer scharfen Spitze ausdrückt. Beiderseits der Spitze fällt die Oberflächenspannung steil ab. Man kann dieses Verhalten leicht durch die Gegenwart einer neuen Molekülart, jener der Molekülverbindung, erklären. Alle übrigen Kurven weisen keine unmittelbaren Anzeichen eines unregelmäßigen Verlaufes auf. Die vielfachen Unterschiede in ihrer Lage sind wohl

auch durch Konstitutionseigentümlichkeiten hervorgerufen, können aber gegenwärtig noch nicht klar übersehen werden.

Die innere Reibung der untersuchten Systeme enthält die nachstehende Tabellenreihe.

Tabelle 29.

Phenol—Methylalkohol

c	η
0·40	5·15
0·51	4·46
0·75	3·27
1·00	2·74
1·50	2·06
2·00	1·66

Tabelle 30.

Phenol—Äthylalkohol

c	η
0·31	6·21
0·51	4·10
0·77	3·25
1·14	2·52
1·50	2·12
2·00	1·82
3·40	1·55

Tabelle 31.

Phenol—Aceton

c	η
0·37	2·90
0·61	1·90
0·98	1·30
1·51	0·93
2·00	0·76
2·50	0·66
3·00	0·61

Tabelle 32.

Phenol—Äthyläther

c	η
0·35	4·01
0·52	2·69
0·64	2·14
1·02	1·33
1·48	0·87
2·00	0·64

Tabelle 33.

Phenol—Benzol

c	η
0·50	2·66
1·01	1·60
0·75	1·97
1·51	1·24
2·02	1·08
2·52	0·97
3·03	0·91

Tabelle 34.

Phenol—Toluol

c	η
0·74	2·08
1·55	1·19
1·02	1·60
2·07	1·01
2·59	0·92
3·11	0·90

Tabelle 35.

Phenol—Chloroform

c	η
0·55	3·10
1·00	1·94
0·77	2·32
1·55	1·41
2·03	1·17
3·04	0·96

Tabelle 36.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

c	η
0·74	3·65
1·02	2·91
1·49	2·24
1·95	1·99
2·49	1·69
2·98	1·56

Tabelle 37.

Phenol—Schwefelkohlenstoff

c	η
0·75	2·07
1·00	1·51
1·15	1·28
1·50	1·12
2·00	0·91
3·00	0·79

Tabelle 38.

Anisol—Aceton

c	η
0·50	0·720
0·75	0·663
1·00	0·634
1·50	0·580
2·07	0·536
2·50	0·506
3·07	0·482

Tabelle 39.

Anisol—Äthyläther

c	η
0·50	0·635
0·75	0·516
1·05	0·512
1·53	0·456
2·05	0·426
2·50	0·415
3·06	0·409

Tabelle 40.

Anisol—Chloroform

c	η
0·40	0·910
0·51	0·891
1·02	0·832
1·50	0·791
2·04	0·758
3·00	0·732

Tabelle 41.

Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

c	η
0·50	0·980
0·75	0·971
1·01	0·964
1·50	0·953
2·03	0·945
3·05	0·934

Tabelle 42.

Anisol—Schwefelkohlenstoff

c	η
0·25	0·820
0·50	0·727
1·00	0·635
1·50	0·597
2·00	0·583
3·00	0·553

Sämtliche Kurven der inneren Reibung sind negativ. Im einzelnen zeigen sie große Unterschiede, die auf Konstitutionseinflüsse zurückgeführt werden können. Es ist jedoch nicht möglich, aus ihrem Verlauf Anhaltspunkte für das Bestehen der Molekülverbindungen abzuleiten.